Über die Oxydation von α-Methylglucosid

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung des Doktorgrades

genehmigt von der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Wilhelms-Universität zu Berlin

Von

GEORG KROKER

aus Berlin

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juli 1939

Tag der Promotion: 26. Januar 1940

N 101

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Referenten: Prof. Dr. H. Ohle
Prof. Dr. H. Leuchs

Meinen Eltern!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550812_0019

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. H. Ohle,
bin ich für das große Interesse, das er an meiner Arbeit nahm,
zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

Allgemeiner Teil

Das Studium der Oxydation der Zucker und ihrer Derivate erscheint aus mancherlei Gründen lohnend und ist recht ausgedehnt bearbeitet worden. Die Kohlenhydrate und der oxydative Abbau der aus diesen durch Spaltung entstehenden Monosaccharide spielen im Organismus eine vornehmliche Rolle, indem sie hier für den gesamten Bau- und Betriebsstoffwechsel in Frage kommen. Es darf wohl behauptet werden, daß der Organismus die Energie für die meisten seiner Lebensvorgänge aus dem Abbau von Zuckern schöpft. Dieser Abbau kann auf zwei Weisen erfolgen: 1. Durch Veratmung unter aëroben Bedingungen, d.h. durch reine Oxydation unter Aufnahme von Sauerstoff, 2. auf anoxybiontischem Wege, d.h. unter Ausschluß von Sauerstoff. Hierher gehören alle die Vorgänge, die als Gärungen im weitesten Sinne bezeichnet werden. Wenn, wie durch neuere Ergebnisse erwiesen ist, die Kohlenhydrate im Haushalt des Organismus sicher nicht in direkter Reaktion mit molekularem Sauerstoff stehen, also nicht als autoxydabel anzusprechen sind, sondern die zu oxydierenden Produkte auf dem Wege über ein kompliziertes Fermentsystem ihren Wasserstoff abgeben und indirekt oxydiert oder richtiger dehydriert werden, so sind diese Vorgänge als Dehydrierungen im Sinne Wielands zu deuten und dem in der Natur weit verbreiteten Erscheinungskomplex der gekoppelten Oxydo-Reduktionen zuzurechnen. Auch bei den Gärungen, den biochemischen Reaktionen des Zuckerabbaus unter anaëroben Bedingungen, ist durch die letzten Arbeiten an den Spezialfällen der alkoholischen Gärung und der Glykolyse aufgezeigt worden, daß sie ebenfalls als gekoppelte Oxydo-Reduktionen anzusprechen sind, indem ein Zwischenprodukt der alkoholischen Gärung, der Acetaldehyd z.B., als Oxydationsmittel oder Wasserstoffakzeptor dient, wobei er zu Äthylalkohol reduziert und ein neues Hexosemolekül oxydiert wird.

Wir kennen noch eine andere, auf Oxydation beruhende Reaktionsbereitschaft des Organismus, wenn es gilt, den Körper von einer bestimmten Gruppe von schädlich wirkenden Stoffen, wie Alkoholen, Phenolen, Aldehyden und Ketonen zu entgiften. Es kommt bei Erreichung dieses Zieles zur Bildung von "gepaarten Uronsäuren" oder "Glucuroniden". Zu den Uronsäuren rechnet man nach einem Vorschlag von Ohle (1) die Aldehydcarbonsäuren und nur diejenigen Ketocarbonsäuren, in denen sich die Carbonylgruppe in Nachbarstellung zur primären Alkoholgruppe befindet. In den gepaarten Uronsäuren ist die glykosidische Hydroxylgruppe mit einer Hydroxylgruppe des Aglycons verknüpft. Von v. Mering (2) wurde zum ersten Male eine gepaarte Uronsäure gewonnen. Bei Verfütterung von Chloralhydrat an Kaninchen wird dieses im Organismus zu Trichloräthylalkohol reduziert und als Urochloralsäure im Harn ausgeschieden. Seitdem sind analoge gepaarte Uronsäuren durch Verfütterung von Phenol (3), β-l-Menthol (4), Benzoesäure (5), Kampfer (6),

(1) H. Ohle, Chemie d. Monosaccharide u. d. Glykolyse, S.112 Verlag Bergmann, 1931

(2) J. v. Mering, B. 15, 1019 (1882)

(3) E. Külz, Z. Biol. 27, 247 (1890)

(4) Z. Physiol. Chem. 34, 385 (1902)

(5) Quick, J. biol. Chem. 69, 549 (1926)

(6) M. Ishidate, J. pharm. Jap. 49, 56 (1929)

Borneol (7) usw. hergestellt worden. Dieser glatte biochemische Oxydationsverlauf reizte zur Nachahmung in vitro, aber kaum nennenswerte Ausbeuten an Uronsäure sind in dieser Richtung bisher erzielt worden, wenn man nicht gezwungen sein wollte, kompliziertere Wege zu beschreiten. Was die Darstellung von Glucuronsäure anbetrifft, so unterwarfen Bergmann und Wolff (8) α-Mentholglucosid der Oxydation einer alkalischen Bromlösung in Pyridin und erhielten die gepaarte Uronsäure in so schlechter Ausbeute, daß dieses Verfahren für ihre Darstellung nicht in Frage kommt. Die Übertragung dieser Methode auf α-Methylglucosid führte Bergmann und Wolff zu dem Ergebnis, daß sie nach Aufarbeitung des Reaktionsgemisches mit Benzyl-phenyl-hydrazin keine Uronsäure, sondern Glyoxylsäure als Hydrazon in recht beträchtlicher Ausbeute erhielten. Hier führt also der oxydative Abbau von α-Methylglucosid zu einer Sprengung der Kohlenstoffkette zwischen den C-Atomen 2 und 3. Ohle und Mitarbeiter (9) suchten obige Schwierigkeit dadurch auszuschalten, indem sie C-Atome 1 und 2 gleichzeitig verschlossen. Sie oxydierten 1,2-Monoaceton-3,6-anhydroglucose und später 1,2-Monoaceton-glucose direkt mit Kaliumpermanganat in wässriger Lösung und erhielten das Kaliumsalz der 1,2-Monoaceton-xyluronsäure. In diesen Verbindungen ist der Oxydationsverlauf so zu erklären, daß der bevorzugte Angriff an der Hydroxylgruppe des C-Atoms 5 erfolgt, und es sicher zur Bildung einer 5-Ketosäure kommt. Der weitere Oxydationsverlauf geht dann unter Abspaltung von C-Atom 6 vor sich und erst das entstehende Xyluronsäurederivat ist gegen Permanganat so beständig, daß seine Anreicherung erfolgt. Zerwas und Sessler (10) nutzten diese Ergebnisse dahin aus, daß sie 1,2-Monoaceton-3,5-benzylidenglucose mit einer alkalischen Kaliumpermanganat-Lösung oxydierten und in recht guter Ausbeute das Glucuronsäurederivat erhielten. Für die Gewinnung von Galakturonsäure ist ein Verfahren von Ohle und Behrend (11) bekannt, welches in der Oxydation von Diaceton-d-galaktose mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung liegt.

An diesem Beispiel der Uronsäurebildung sollte demonstriert werden, welch einen mühevollen Weg man beschreiten muß, um im Reagenzglas die Reaktion nachzuahmen, die in der Natur scheinbar mit großer Leichtigkeit erfolgt. Durch die synthetischen Versuche zur Darstellung von Uronsäuren ist nach geschilderten Verfahren gezeigt worden, daß nur Derivate, in denen die reaktionsfähigen Hydroxylgruppen des Zuckermoleküls, die vom Oxydationsmittel nicht angegriffen werden sollen, verschlossen sind, eine Aussicht auf Erfolg gewährleisten. Hier drängt sich einem die folgende Frage auf, ob man nicht vielleicht annehmen soll, daß die tierische und pflanzliche Zelle gleiche oder ähnliche Wege bei der Bildung von Uronsäure geht. Dann müßte man auch die Annahme eines katalytisch wirkenden Fermentsystems machen. Bei der ausgesprochenen Spezifität der Fermente wären verschiedene solcher Katalysatoren notwendig. Ganz gleichgültig, wie der Organismus diese Reaktion bewerk-

(7) Quick, J. biol. Chem. 74, 331 (1927)

(8) Bergmann u. Wolff, B. 56, 1060 (1923)

(9) B. 62, 2758 (1929) u. B. 64, 2810 (1931)

(10) Zerwas u. Sessler, B. 66, 1326 (1933)

(11) Ohle u. Behrend, B. 58, 2585 (1925)

stelligt, ist dagegen sicher, daß die Wirkung der Fermente, die hier zur Wegräumung irgendwelcher Widerstände mit beteiligt sind, von mannigfaltigen äußeren Faktoren abhängig ist. Die Fermente sind erstens stark temperaturempfindlich, zweitens ist für ihre Wirkung die aktuelle Wasserstoffionen-Konzentration von allergrößter Bedeutung. Diese Bedingungen spielen natürlich auch dann, und vielleicht erst recht dann eine große Rolle, wenn jegliche Fermentwirkung ausgeschlossen ist; denn es ist bekannt, daß der Verlauf der Oxydation der freien Zucker nicht nur von der Natur des Oxydationsmittels, sondern auch in erheblichem Grade von der Temperatur, der Konzentration der Reaktionsteilnehmer und der Konzentration der Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen des Milieus abhängt. Wegen der zahlreichen Angriffspunkte für das Oxydationsmittel ist der Verlauf immer ein recht komplizierter, selten einheitlich, sondern nach mehreren Richtungen hin stattfindend. Ich will daher die in dieser Hinsicht erzielten Ergebnisse in einer kurzen systematischen Übersicht zusammenstellen.

1. Oxydation in saurer Lösung

Die empfindlichste Stelle für den Angriff des Oxydationsmittels ist bei Aldosen die Aldehydgruppe; es wird daher bei schonender Einwirkung Oxydation der Carbonylgruppe zur Carboxylgruppe unter Bildung von Aldonsäuren bzw. deren Lactonen stattfinden. Leitet man Chlor (12) in wässrige d-Glucoselösung, so erhält man d-Gluconsäure und vermutlich auch geringe Mengen d-Zuckersäure (13). Die gleichen Produkte werden bei der Einwirkung von verdünnter Salpetersäure (14) und von Brom (15) in wässriger Lösung bei gewöhnlicher Temperatur erhalten. Die Anwendung starker Salpetersäure (16) führt immer zu den entsprechenden Zuckerdicarbonsäuren neben einem Gemenge zahlreicher Säuren, die durch Zertrümmerung der Kette des Zuckermoleküls entstanden sind. Anders verhalten sich Ketosen bei der Oxydation in saurer Lösung. Nach Votoček und Nemeček (17) werden diese bei geringen Bromkonzentrationen und Zimmertemperatur überhaupt nicht angegriffen, beim Erwärmen gibt Hönig (18) an, aus Fructose d-Erythronsäure erhalten zu haben. Der gelinde Oxydationseinfluß von Salpetersäure (D : 1,2) auf Ketosen führt zu einer Sprengung der Kohlenstoffkette am Carbonyl unter Bildung von Ameisensäure und einer Dicarbonsäure mit kürzerer Kohlenstoffkette. Bei energischer Einwirkung mit starker

---

(12) Hlasiwetz u. Haberland, A. 155, 120 (1870)

(13) Herzfeld, A. 220, 359 (1883)

(14) Kiliani, B. 21, 3006 (1888); B. 54, 456 (1921); B. 55, 75 (1922)

(15) Hönig, C. 1880, 241; Kiliani, A. 205, 182 (1880) u. B. 17, 1296 (1884); Ruff, B. 32, 2273 (1889)

(16) Kiliani, B. 22, 1385 (1889); B. 55, 75 (1922); B. 55, 2817 (1922); B. 56, 2016 (1923)

(17) Z. f. Zuckerind. Böhmen, 34, 237-48

(18) Hönig, B. 19, 171 (1886); Herzfeld u. Winter, B. 19, 390 (1886); Ruff, B. 32, 3673 (1899)

Salpetersäure erfolgt völlige Sprengung des Moleküls, wobei die Bruchstücke zu einem komplizierten Gemisch zahlreicher Säuren, hauptsächlich Glykol-, Ameisen-, Oxal- und Mesoweinsäure und anderen Oxysäuren der C_4- und C_3-Kohlenstoffreihe oxydiert werden (19).

2. Oxydation in neutraler Lösung

Luftsauerstoff oxydiert die freien Zucker in neutraler sowie auch in saurer Lösung nicht (20). Oxydiert man Aldosen und Ketosen mit Wasserstoffsuperoxyd in neutraler Lösung oder in Gegenwart von katalytisch wirkendem Ferrosulfat, so erhält man Oxy-2-ketoaldehyde (21), die bisher nur als Sirup erhalten worden sind oder aus Alkohol mit Äther als amorphe Flocken zu gewinnen waren. Als Nebenprodukte bei der Wasserstoffsuperoxyd-Oxydation entstehen Glykol-, Glyoxyl-, Oxal-, Ameisen-, Essig- und Tartronsäure. Bei Anwendung eines Überschusses an Oxydationsmittel in der Siedehitze sind die erhaltenen Produkte Kohlendioxyd, Ameisensäure und Oxalsäure (22). Jolles will bei längerer Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd in neutraler, verdünnter wässriger Lösung bei + 37 ° geringe Mengen Glucuronsäure beobachtet haben (23). Dann seien noch Arbeiten von Evans und Mitarbeitern (24) erwähnt; sie ließen auf die freien Zucker Kupfersulfat oder -acetat in wässriger Lösung einwirken und konnten im Reaktionsgemisch eine große Menge niedrig-molekularer Oxydationsprodukte isolieren. Weidenhagen (25) hat die freien Zucker mit Kupferacetat im Überschuß in hochprozentigem Methanol oder Äthanol oxydiert und die entsprechenden Osone in günstiger Ausbeute erhalten. Das aus l-Xylose erhaltene Rohprodukt kann direkt ohne Reinigung und Isolierung zur Blausäureanlagerung zwecks Vitamin C-Synthese verwendet werden. Endlich ist noch von Isbell und Frush (26) ein elektrolytisches Verfahren beschrieben, welches darin besteht, daß Aldosen in Gegenwart eines Bromids oxydiert werden. Die Oxydation geht hier nicht über die Aldehydform, sondern die Lactole werden direkt zu den Lactonen der entsprechenden Onsäuren oxydiert.

3. Oxydation in alkalischer Lösung

Wie stark die Oxydation der freien Zucker von der Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen-Konzentration des Milieus abhängig ist, wird am deutlichsten klar, wonn man die Reaktion in alkalischem

---

(19) J. Pr. 89, 302 (1863);
Kiliani, A. 205, 165 (1880) u. B. 14, 2530 (1881);
Smith u. Tollens, B. 33, 1284 (1900)

(20) A. P. Mathews, Journ. of Biol. Chem. 6, 3-20

(21) Morrell, Soc. 75, 786; 77, 1219; 81, 666; 87, 280

(22) Spoehr, Am. 43, 251

(23) Jolles, M. 32, 623 (1911); Bio. Zs. 34, 242 (1911)

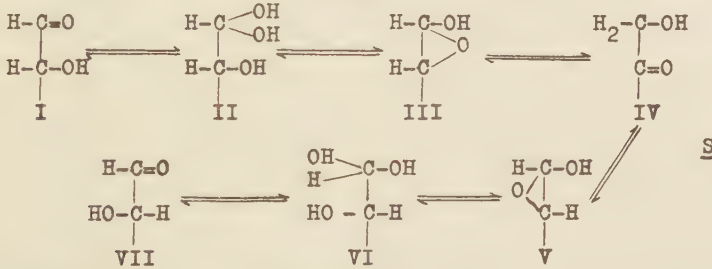
(24) Evans, J. Am. chem. Soc. 50, 2267-85 (1928)

(25) Z. Wirtschaftsgruppe Zuckerind., 87, 711-15 (1937)

(26) Bureau Standards Journ. Re., 6, 1145-52 (1931)

Medium vornimmt, wo ein fast unentwirrbares Gemenge von Oxydationsprodukten auftritt. Der Grund für diese komplizierten Reaktionsmechanismen ist in Umwandlungen zu suchen, die die freien Zucker in alkalischer Lösung erleiden. Die zur Deutung dieser Vorgänge entwickelten Theorien seien kurz behandelt.

Lobry de Bruyn und van Ekenstein (27) haben sich als erste mit diesem Problem beschäftigt. Sie hatten beobachtet, daß das Drehungsvermögen mehrerer Zucker sich durch Einfluß verdünnter Alkalien, selbst in sehr geringen Quantitäten und nur durch ihre Anwesenheit, ändert; denn beim Arbeiten in hydroxylfreien Lösungsmitteln und in Quarzgefäßen konnte keine Mutarotation beobachtet werden. An einer großen Zahl in dieser Richtung angestellten Versuche konnten sie für Glucose, Fructose und Mannose beweisen, daß diese Erscheinung allein von einer Umsetzung verschiedener Zucker ineinander herrührt. Jeder dieser Zucker geht unter dem Einflusse der Hydroxylionen in die beiden anderen über. Den Mechanismus dieser Umsetzung erklären die Verfasser durch eine intramolekulare Umwandlung, die durch Hydroxylionen katalysiert wird, wie folgt: Glucose (es handelt sich hier nur um die C-Atome 1 und 2, die im Formelschema berücksichtigt sind) geht unter Aufnahme von Wasser

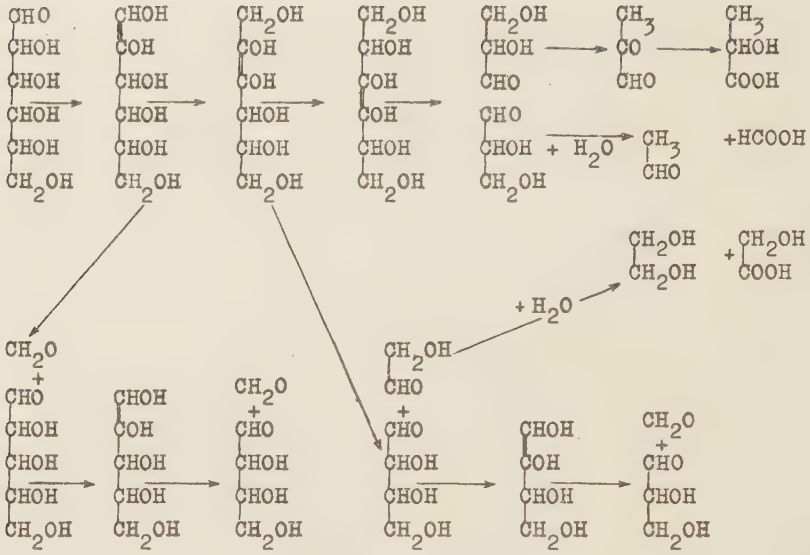


Schema I

ins Aldehydhydrat und durch Wasserabspaltung in ein Äthylenoxydderivat über. Dieses wandelt sich unter Atomverschiebung in eine Verbindung mit Fructose-Konfiguration um (I - IV). Die Fructose kann nun durch eine umgekehrte Atomverschiebung in V übergehen; dieser Komplex ist mit III in C-Atom 2 stereoisomer, C-Atom 1 wird wieder asymmetrisch und von V sind zwei Stereoisomere möglich, die wir heute als α- und β-Formen bezeichnen. Durch Aufnahme und Abgabe von Wasser geht V über VI in VII über; dieser letzte Komplex ist die Mannose, die sich von der Glucose nur durch die Konfiguration am C-Atom 2 unterscheidet; man nennt solche Zucker "Epimere".

Das Problem der Isomerisation der freien Zucker wurde dann von Nef (28) wieder aufgegriffen und recht ausgedehnt bearbeitet. Ausgehend von schon vorher geäußerten Vermutungen von E. Fischer (29) und Wohl und Neuberg (30) nimmt Nef für den Verlauf der Alkalispaltung eine fortschreitende Enolisierung der Zucker an und erklärt das Auftreten der mannigfaltigen Umwandlungsprodukte aus dem Zerfall der Endiole. Die Ergebnisse sind am besten aus Schema II ersichtlich.

(27) Lobry de Bruyn u. van Ekenstein, B. 28, 3078 (1895)
(28) Nef, A. 357, 214 (1907); 376, 1 (1910); 403, 204 (1914)
(29) E. Fischer, B. 28, 1149 (1895)
(30) Wohl u. Neuberg, B. 33, 3099 (1900)

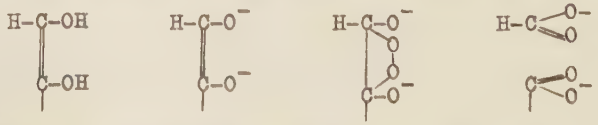


Schema II

Das Entstehen der Endiole deutet Nef, daß erst Wasseranlagerung und dann Wasserabspaltung unter Ausbildung einer Doppelbindung erfolgen solle. Evans und Mitarbeiter (31) haben in neuerer Zeit das Studium dieser Alkalispaltung wieder aufgenommen, indem sie Zuckerlösungen mehrere Tage in Kalilauge verschiedener Konzentration und bei verschiedener Temperatur aufbewahrten. Anschließend führten sie in den Reaktionslösungen systematische quantitative Bestimmungen von Ameisen-, Essig-, Milchsäure und Brenztraubensäurealdehyd aus und machten für deren Entstehen ebenfalls eine stufenweise Enolisierung und Sprengung an den Doppelbindungen verantwortlich.

Was jetzt die Oxydation in alkalischer Lösung anbetrifft, so werden die freien Zucker hier von Luftsauerstoff (32) rasch zu Kohlendioxyd, Ameisensäure, Essigsäure und Oxalsäure oxydiert. Nach einer Arbeit von Spengler und Pfannenstiel (33) werden alkalische Lösungen reduzierender Zucker mit reinem Sauerstoff bei einer Temperatur, die unter 50° liegt, behandelt. Aus d-Glucose entstehen in 60 - 75 % Ausbeute d-Arabonsäure und Ameisensäure. Das Auftreten von Ameisensäure ist nur mit der Annahme einer Enolisierung zu verstehen. Die Reaktion nimmt dann folgenden Verlauf (Schema III):

Schema III



(31) Evans u. Mitarbeiter, Reviews, 6, 281 (1929)

(32) Duclaux, C. r. 103, 881; Mathews, J. biol. Chem. 6, 5

(33) Z. Wirtschaftsgruppe Zuckerind., 85, 546-52 (1935)

Es werden die durch das Alkali in erhöhtem Maße vorhandenen Enolationen entladen, Sauerstoff unter Aufrichtung der Doppelbindung angelagert, und nach intramolekularer Umladung erfolgt Zerfall zu den Ionen der d-Arabon- und Ameisensäure. Würde die Oxydation über 2-Keto-gluconsäure verlaufen, so müßte Kohlendioxyd statt Ameisensäure als Reaktionsprodukt entstehen. Bei Anwendung von Bromlauge (34) als Oxydationsmittel erhält man beim Arbeiten mit verdünnten Lösungen und genau berechneten Mengen aus Aldosen die entsprechenden Aldonsäuren, Ketosen werden unter analogen Bedingungen nicht oxydiert. Auch Jod oxydiert in schwach alkalischer Lösung nur Aldosen quantitativ zu den Onsäuren. Mit dieser von Willstätter und Schudel (35) aufgezeigten Reaktion lassen sich nach einer von Goebel (36) empfohlenen Modifikation des Verfahrens Aldosen quantitativ neben Ketosen bestimmen. Bei Anwendung stärkerer Bromlauge führt die weitere Oxydation der Aldosen wahrscheinlich über 2-Keto-gluconsäure zu einer Pentonsäure, Weinsäure und schließlich Oxalsäure, Ameisensäure und Kohlendioxyd (34). Metalloxyde (37) wirken in verdünnt-alkalischer Lösung auf Aldosen wie verdünnte Bromlauge, Ketosen werden von Quecksilberoxyd z.B. (38) und Barytwasser am Carbonyl gespalten, so daß bei Übertragung dieser Reaktion auf Fructose Glykolsäure und Trioxy-buttersäure entstehen würden. Führt man die Oxydation mit überschüssigem Metalloxyd, eventuell unter Kochen, aus, so erfolgt völlige Zerstörung der Hexosen, und als Endprodukte der Oxydation erhält man ein fast unentwirrbares Gemenge zahlreicher Reaktionsprodukte, wie Glykol-, Oxal-, Ameisensäure und Kohlendioxyd (39). Fehlingsche Lösung führt die Hexosen ebenfalls in ein kompliziertes Gemisch von Oxydationsprodukten über. Die Oxydation mit Kaliumpermanganat geht bei Überschuß desselben zu Kohlendioxyd und Wasser. Will man definierte Produkte und damit Einblick in einen Reaktionsverlauf erhalten, so ist es notwendig, bestimmte Oxydationsbedingungen hinsichtlich der anzuwendenden Menge an Kaliumpermanganat, der Temperatur und der Wasserstoff- bzw. Hydroxylionen-Konzentration einzuhalten und vielleicht von bestimmten Zuckerderivaten auszugehen.

Die ersten greifbaren Ergebnisse in dieser Richtung erzielten Ohle und Mitarbeiter. In ihren Beiträgen zur Aufklärung der Acetonzucker leistete ihnen der Weg der Kaliumpermanganat-Oxydation ausgezeichnete Dienste. Damit war zum ersten Mal eine für die Zuckerchemie neue Methode der Oxydation gewiesen. Ohle und Berend (40) erhielten durch Oxydation mit einer berechneten Menge Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung aus Diaceton-galaktose in einer Ausbeute von 50 - 60 % das Kaliumsalz der Diaceton-galakturonsäure und aus Diaceton-mannose (Kaliumpermanganat entsprechend 1 Atom aktiven Sauerstoffs und 1 Mol Alkali pro Mol Ausgangs-

---

(34) Hönig u. Tempus, B. 57, 787 (1924);
Hudson, J. Amer. chem. Soc., 51, 2225 (1929)

(35) Willstätter u. Schudel, B. 51, 780 (1918)

(36) Goebel, J. of biol. Chem., 72, 809 (1927)

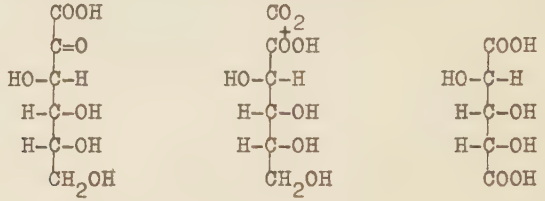
(37) Kiliani, A. 205, 187 (1880); B. 13, 2307 (1900)

(38) Ruff u. Meussner, B. 32, 3672 (1899)

(39) Nef, A. 357, 214 u. 287 (1907); Kiliani, A. 205, 187

(40) Ohle u. Berend, B. 58, 2585 (1925) u. B. 58, 2590 (1925)

material) die Diaceton-mannonsäure. Auch die Aufklärung der β-Diaceton-fructose gelang Ohle und Mitarbeitern (41) auf dem Wege des oxydativen Abbaus mit Kaliumpermanganat, der hier über 2-Keto-gluconsäure, d-Arabonsäure zu d-Arabo-trioxy-glutarsäure führte, wie durch Schema IV veranschaulicht wird.



Schema IV

Neue Erkenntnisse sind also bei der Oxydation von Zuckerderivaten, in denen die reduzierende Gruppe geschützt ist, zu erwarten. Ohle und Neuscheller (42) oxydierten deshalb Diacetonglucose und α-Diaceton-fructose mit Kaliumpermanganat. Beide Zuckerderivate enthalten nur eine freie Hydroxylgruppe, nämlich am C-Atom 3. Es war jedoch in beiden Fällen nicht möglich, etwa die Umwandlung dieser sekundären Carbinolgruppe in eine Carbonylgruppe zu erreichen; vielmehr wird das Molekül vollständig zertrümmert. Bei Zuckerderivaten, in denen keine freie Hydroxylgruppe mehr vorliegt, kann nun durch Oxydation eine Sprengung der Zuckerkette erzwungen werden. Ohle und Mitarbeiter oxydierten β-Diaceton-fructose-1-schwefelsäure (42), α-Diaceton-fructose-3-schwefelsäure (43) und Diaceton-glucosonsäure (44). In allen Fällen erfolgte Sprengung zwischen den C-Atomen 4 und 5 und Aufoxydation der sekundären Carbinolgruppen zu Carboxylgruppen; die diesen Stoffen zugrunde liegende Muttersubstanz wurde in ihrer Konstitution von Ohle und Senger (45) aufgeklärt und als ein Derivat der Dioxyacetessigsäure erkannt. Das genauere Studium der Oxydation der β-Diaceton-fructose selbst ergab, daß diese auf prinzipiell zwei verschiedenen Wegen erfolgen kann:

1. In alkalischer Lösung wird fast ausschließlich an der OH-Bindung der primären Alkoholgruppe oxydiert, während
2. in neutraler Lösung der Angriff bevorzugt an den C-H-Bindungen der verätherten Carbinolgruppen erfolgt.

Alle geschilderten Ergebnisse bildeten den Ausgangspunkt zur Bearbeitung des Problems der Oxydation von α-Methylglucosid, welche Gegenstand vorliegender Arbeit ist.

---

(41) Ohle u. Mitarbeiter, B. 58, 2577 (1925); 60, 1159 (1927) u. 63, 843 (1930)

(42) Ohle u. Neuscheller, B. 62, 1651 (1929)

(43) Ohle u. Coutsicos, B. 63, 2912 (1930)

(44) Ohle u. Garcia y Gonzalez, B. 64, 2804 (1931)

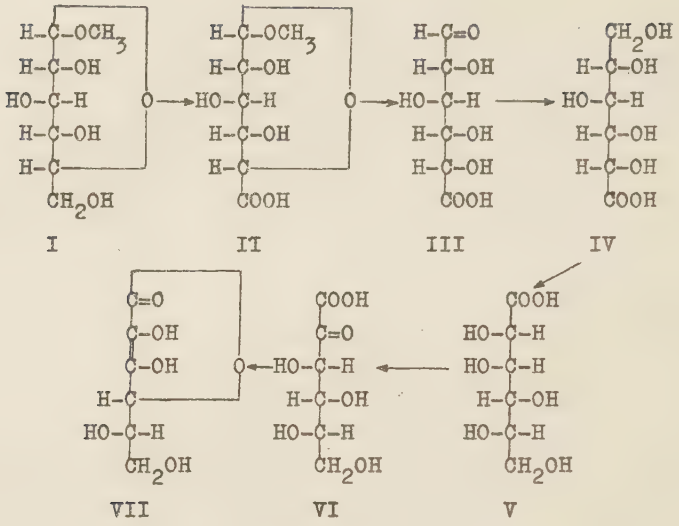
(45) Ohle u. Senger, B. 69, 160 (1936)

Bei der Behandlung von α-Methylglucosid mit Kaliumpermanganat bieten sich dem Oxydationsmittel in vier freien Hydroxylgruppen und mehreren C-H-Bindungen viele Angriffspunkte dar. Eine Oxydation der reduzierenden Gruppe schließe ich durch Glucosidifizierung derselben dann aus, wenn ich die Milieubedingungen bezüglich der Wasserstoffionen-Konzentration so wähle, daß keine Hydrolyse des Glucosids eintreten kann. Diese Bedingung ist dadurch erfüllt, daß ich die Oxydation in neutraler und alkalischer Lösung ausgeführt habe. Eine weitere Kompliziertheit des oxydativen Reaktionsverlaufs, die bei der Oxydation in alkalischer Lösung eintreten kann, wurde durch die Wahl eines Glucosids als Ausgangsmaterial gleichzeitig ausgeschlossen, indem eine primäre Umwandlung dieses Zuckers nicht stattfinden kann, da derartige Isomerisationen unter dem Einfluß von Alkalien immer an das Vorhandensein einer freien Carbonylgruppe, also an ein reduzierendes System, gebunden sind.

Die ersten beiden Versuchsreihen, die ich ausführte, dienten der Erkundung des Reaktionsverlaufs der Oxydation von α-Methylglucosid in neutraler bzw. bicarbonat-alkalischer Lösung. Der Verlauf der Oxydation dieses Zuckers mit steigender Permanganatmenge ist in Fig. 3 bis 7 als Kurve A graphisch wiedergegeben. Auf den Ordinaten ist in Figur 3 die Änderung des abgelesenen Drehungswinkels, in Figur 4 die Zunahme der anorganischen Kohlensäure, in Figur 5 und 6 das Reduktionsvermögen und in Fig. 7 die Methanolmenge aufgetragen, auf den Abszissen die aufgewendete Menge $KMnO_4$, ausgedrückt in Atome aktiven Sauerstoffs. Die punktierte Gerade in Fig. 3 deutet den hypothetischen Reaktionsverlauf an, unter der Voraussetzung, daß jedes Molekül α-Methylglucosid sofort bis zu den Endprodukten: Kohlensäure, Wasser und Methylalkohol durchoxydiert wird, bevor das nächste den gleichen Zerfall erleidet.

Welcher Reaktionsmechanismus läßt sich nun für die Oxydation in neutraler Lösung an Hand des Versuchsmaterials aufstellen? Nach den Befunden von Ohle und Senger (45) findet der primäre Angriff des Oxydationsmittels in neutraler Lösung bevorzugt an den C-H-Bindungen statt. Unter dieser Berücksichtigung sind mehrere Reaktionswege möglich. Für eine Uronsäure-Bildung, d.h. für einen primären Angriff an den C-H-Bindungen des C-Atoms 6 unter Aufoxydation der primären Carbinol-Gruppe zur Carboxyl-Gruppe, sind zunächst durchaus günstige Bedingungen anzunehmen. Ihre bequeme Darstellung ist deshalb von außerordentlichem Interesse, weil über Glucuronsäure ein Weg zur l-Ascorbinsäure führt. Gelingt nämlich die partielle Reduktion der Aldehydgruppe in der Uronsäure (II) zur primären Alkoholgruppe, so gelangt man zur l-Gulonsäure (V). In dieser müßte sich die in Nachbarstellung zur Carboxylgruppe befindliche sekundäre Carbinolgruppe leicht zum Keton oxydieren lassen. Die entstehende Gulosonsäure (VI) geht in alkalischem und saurem Medium in l-Ascorbinsäure (VII) über. Schema V erläutert den Reaktionsverlauf.

Eine quantitative Erfassung der Uronsäure läßt sich auf Grund des Verhaltens, das diese beim einstündigen Kochen in 5n-saurer Lösung zeigen, ermitteln. Bei dieser Behandlung erfolgt quantitative CO_2-Abspaltung; ich habe sie mit "organischer Kohlensäure" bezeichnet. Wie aus Tabelle 2 im Versuchsteil ersichtlich ist, beträgt dieselbe bei einer 2 Atome aktiven Sauerstoffs entsprechenden $KMnO_4$-Menge nur 2,5 Mol-% und erreicht erst bei einem Überschuß an Oxydationsmittel im Maximum etwas mehr



Schema V

als 5 Mol-%. Damit ist mit Sicherheit anzunehmen, daß die Hauptreaktion nicht eine primäre Oxydation am C-Atom 6 ist. Diese Tatsache ist zunächst merkwürdig. Zieht man jedoch in Betracht, daß der Theorie entsprechend in neutraler Lösung die Oxydation bevorzugt an den C-H-Bindungen verätherter Carbinolgruppen erfolgt, so ist leicht einzusehen, daß die labile Stelle für den ersten Angriff nicht am C-Atom 6, sondern in den C-H-Bindungen der C-Atome 1 und 5 liegen wird. Würde Oxydation am C-Atom 5 primär erfolgen, so ist mit einer Aufspaltung zwischen den C-Atomen 4 und 5 und Aufoxydation der sekundären Carbinolgruppen dieser C-Atome zu Carboxylgruppen zu rechnen. Im weiteren Oxydationsverlauf müßte dann die primäre Alkoholgruppe des C-Atoms 6 zur Carboxylgruppe oxydiert werden und bei höheren Permanganat-Konzentrationen ein merklicher Anstieg der Oxalsäure-Werte zu beobachten sein. Das ist nicht der Fall (Tabelle 3, S.31). Dagegen läßt sich nach der Theorie und nach den aus den quantitativen Bestimmungen ermittelten Werten (Tabelle 3 und Fig. 3 bis 7, Kurven A) ein erster Angriff des Oxydationsmittels am C-Atom 1 verstehen. Denn an diesem Kohlenstoffatom haften zwei ätherartige Bindungen, der Lactolring-Sauerstoff und das glucosidische Hydroxyl. Beide bedingen durch die von ihnen ausgehenden Nebenvalenzkräfte eine Lockerung der C-H-Bindung.

Als erstes Oxydationsprodukt ist Gluconsäure zu erwarten, wobei der Methylalkohol über Formaldehyd und Ameisensäure abgebaut werden kann. Da an Methamol entsprechend Versuch 9 noch über 50 % gefunden werden, unterliegt erst Gluconsäure dem weiteren Abbau, bevor neues α-Methylglucosid angegriffen wird. Dieser Reaktionsweg ist auch mit den α_D^{20}-Werten zu vereinbaren. Kurve A in Fig. 3 zeigt kein ausgeprägtes Drehungsmaximum, sondern verläuft fast parallel zu der Geraden, die den hypothetischen Reaktionsver-

lauf darstellt. Danach kann es zu einer Anreicherung von stark links-drehenden Produkten nicht kommen. Es muß also eine stufenweise Aboxydation von C-Atomen stattfinden, die über Glucosonsäure zu Arabonsäure usw. erfolgt. Die anorganischen CO_2-Mengen liegen zwar niedriger, als nach obigem Reaktionsverlauf zu erwarten ist. Denn bei Anwendung einer 6 Atome aktiven Sauerstoffs entsprechenden $KMnO_4$-Menge müßten 200 Mol-% CO_2 gefunden werden, während nur 124 Mol-% ermittelt wurden. Ich habe diese Unstimmigkeit experimentell dadurch aufklären können, daß erstens bei den Oxydationsansätzen in neutraler Lösung ein Verlust an CO_2 nachzuweisen war, und daß zweitens der gesamte Methylalkohol nicht bis zur Kohlensäure oxydiert wird, da in beträchtlicher Menge Ameisensäure vorhanden war.

Einen ganz anderen Reaktionsverlauf zeigt die Oxydation von α-Methylglucosid in alkalischer Lösung. Das quantitative Zahlenmaterial ist in den Tabellen 5 und 7 zusammengestellt; in den Figuren 3 bis 7 stellen die Kurven B die graphische Darstellung für die Versuchsreihe 3, das ist Oxydation in Gegenwart von 1 Mol Alkali pro Mol Ausgangsmaterial, dar, die Kurven C beziehen sich auf Versuchsreihe 4, in welcher 2 Mol Alkali zur Anwendung gelangten.

Da in alkalischer Lösung das Oxydationsmittel bevorzugt die OH-Bindungen der mehrwertigen Alkohole angreift, indem die durch Einwirkung von Alkali in erhöhtem Maße vorhandenen Alkoholat-Ionen vom Permanganat-Ion entladen werden, spielt für die Oxydation in diesem Medium neben der zu überwindenden Energie der Entladungsspannung noch die Größe des Dissoziationsgrades eine vornehmliche Rolle. Aus den beiden Versuchsreihen 3 und 4 geht ferner hervor, daß nicht nur die Menge des Alkalis, sondern auch die Permanganat-Konzentration für den Reaktionsverlauf mitbestimmend ist. Dies zeigt sich besonders in Versuchsreihe 3 an den Methanol-Werten. Entsprechend Versuch 1 erfolgt hier primärer Angriff am C-Atom 1 (Figur 7, Kurve B), da nur rund 50 % Methanol gefunden werden. Mit höherer Kaliumpermanganat-Konzentration muß die Reaktionsfähigkeit der OH-Gruppen an den C-Atomen 2 und 3 in den Vordergrund treten, da ein Anstieg der Methanol-Werte erfolgt, um zwischen 3 und 5 aktiven O-Atomen mit 72 % konstant zu bleiben.

Was die Uronsäure-Bildung anbetrifft, so sind die Bedingungen für diesen Reaktionsweg in alkalischem Medium bedeutend günstiger. Es werden rund 10 % Uronsäure gefunden. Diese Ausbeute läßt sich noch erhöhen, wenn man von solchen substituierten Zuckerderivaten ausgeht, in denen nur die OH-Gruppe am C-Atom 6 frei ist. Diesen Weg haben Ohle und Berend (11) und Zerwas und Sessler (10) eingeschlagen. Die Darstellung von Glucuronsäure aus Diacetonglucose gelingt deshalb nicht, weil im Diacetonderivat dieses Zuckers die OH-Gruppe am C-Atom 6 durch die Isopropyliden-Gruppe verätherт ist, und die Oxydation wegen der einzigen freien OH-Gruppe am C-Atom 3 einen ganz anderen Reaktionsverlauf nimmt (42). Die Monoaceton-glucose, die durch partielle Hydrolyse aus der Diaceton-glucose gewonnen wird, besitzt zwar am C-Atom 6 eine freie Hydroxyl-Gruppe; aber da sie furoiden Bau besitzt, wird sie bei der Oxydation mit Permanganat gleich bis zum Xyluronsäurederivat abgebaut. Es ergibt sich also erst dann die Möglichkeit, von Glucose aus zu Glucuronsäure in lohnender Ausbeute zu gelangen, wenn es gelingt, ein Glucosederivat herzustellen, das pyroiden Bau

besitzt und alle Hydroxylgruppen außer am C-Atom 6 verschlossen enthält. Vielleicht ist dieser Weg über die Borsäure-Ester von Glucosiden gangbar. Die Arbeit wurde in dieser Richtung zunächst nicht fortgesetzt.

Bei Betrachtung der Kurven B und C in Figur 3 fällt im Gegensatz zum Reaktionsverlauf in neutraler Lösung sofort ein Knickpunkt auf. Es ist zu erwarten, daß bei der größten Abweichung des Drehungswertes der experimentell ermittelten Kurve von der hypothetischen Geraden, bei gegebener Sauerstoff-Aufwendung, sich die größten Mengen noch optisch aktiver Oxydationszwischenprodukte anreichern werden. Nach Kurve C in Figur 3 ergibt sich, daß die größte Abweichung der experimentell ermittelten Werte von der theoretischen Kurve zwischen 3 und 5 aktiven O-Atomen liegt. In demselben Oxydationsbereich liegt auch das Maximum an Reduktionsvermögen nach Willstätter-Schudel (Fig. 5), und die Methanol-Werte betragen hier noch rund 70 %. Da ich bei der präparativen Bearbeitung eines Ansatzes mit 4 O-Atomen und 2 Mol Alkali kein Ausgangsmaterial mehr nachweisen konnte, ist damit der Beweis erbracht, daß die Oxydation in alkalischer Lösung nicht oder nur zu einem geringen Teil am C-Atom 1 stattgefunden hat.

Eine Oxydation an der OH-Gruppe des C-Atoms 6 tritt nur zu etwa 10 % ein. So ist für das beträchtliche Reduktionsvermögen und die noch recht hohen Methanolwerte nur ein primärer oxydativer Angriff an den OH-Gruppen der C-Atome 2, 3 und 4 erklärlich. Es ist jetzt die Frage zu beantworten, ob die sekundären Carbinol-Gruppen zu Carbonyl-Gruppen oxydiert werden und sich als Keto-aldehyde stabilisieren, oder ob sie unter Sprengung der Zuckerkette zu Carboxyl-Gruppen umgewandelt werden. Eine Auskunft hierüber gibt zunächst das Verhalten der Oxydationsansätze gegenüber Fehlingscher Lösung vor der Spaltung mit Mineralsäuren. In der Versuchsreihe mit 1 Mol Alkali konnte ich Reduktion in geringer Menge nachweisen (Tabelle 5), so daß als Zwischenprodukte Ketoglykoside anzunehmen sind. Diese sind in alkalischer Lösung sicher recht unbeständig, indem sie sich in ihre Endiol-Formen umlagern, und zwar mit steigender Geschwindigkeit entsprechend steigender Hydroxylionen-Konzentration, sodaß in der mit 2 Mol Alkali ausgeführten Versuchsreihe durch das Ausbleiben eines Reduktionsvermögens schon derartige Keto-aldehyde nicht mehr vorhanden sind. Ist es im Verlauf der Oxydation erst einmal zur Bildung einer C=C-Doppelbindung gekommen, so wird unter Sprengung der Zuckerkette sofortige Auf-Oxydation zu Carboxyl-Gruppen stattfinden.

Der Vergleich der Methanol- und Willstätter-Schudel-Werte mit den Bertrand-Werten (Fig. 3 - 7, Kurven B und C) läßt weitere Schlüsse über den Reaktionsverlauf zu. Die beträchtlichen Differenzen, die hier bestehen, sind erstens wieder für eine Aufspaltung beweisend und lassen zweitens die Möglichkeit für wahrscheinlich gelten, daß nach der Hydrolyse reduzierende Produkte auftreten, die nach der Bertrand-Methode nicht erfaßt werden. Einen solchen Stoff konnte ich in der Glyoxylsäure als Aldomedon nachweisen, die Dismutation in Glykol- und Oxalsäure erleidet. Wenn trotzdem noch nach Bertrand ein Reduktionsvermögen von ungefähr 25 % gefunden wird, so kann dieses nur von der in geringer Ausbeute entstandenen Glucuronsäure und von einem Produkt, welches nicht zwischen den C-Atomen 2 und 3, sondern zwischen 3 und 4 Sprengung erfahren hat, herrühren, da Ausgangsmaterial nicht mehr vorhanden ist. Für den primären Oxydationsangriff bestehen demnach zwei Möglichkeiten:

1. Die Oxydation kann einheitlich verlaufen, indem die sekundäre Alkoholgruppe am C-Atom 3 zur Keto-Gruppe oxydiert wird und nun eine Enolisierung stattfindet, die nach zwei Richtungen verläuft. Es kann sich ein 2,3- und ein 3,4-Endiol bilden. Die Enolat-Ionen werden dann entladen und unter Aufspaltung der Doppelbindung direkt zu den Ionen der Carbonsäuren oxydiert.

2. Die Oxydation beschreitet zwei verschiedene Wege, indem ein Teil des Glucosids am C-Atom 2, ein anderer am C-Atom 3 angegriffen wird. Vom 2-Keto-α-methylglucosid können sich ein 1,2- und ein 2,3-Endiol und vom 3-Keto-α-methylglucosid ein 2,3- und 3,4-Endiol bilden. Da von vornherein keine Aussage darüber zu machen ist, welches Endiol-Gleichgewicht bei der jeweiligen Alkali- und Permanganat-Konzentration besonders bevorzugt vorliegt, oder ob alle Endiole nebeneinander vorhanden sind, ist es außerordentlich schwer, den Hauptreaktionsverlauf zu erkennen. Dagegen kann man wohl mit Sicherheit annehmen, daß, da mehrere Reaktionsmöglichkeiten vorliegen, diese auch ausgenutzt werden. Aus dem quantitativen Zahlenmaterial läßt sich durch Aufstellung folgender Bilanzrechnung annähernd angeben, zu wieviel Prozent die Reaktion nach der einen und zu wieviel Prozent sie nach der anderen Richtung verläuft.

Ich habe mehrere Oxydationsansätze mit wechselnder Menge Kaliumpermanganat, entsprechend 3 - 5 Atome aktiven Sauerstoffs, ausgeführt. Da ein Ansatz mit 4 aktiven Sauerstoff-Atomen auf Ausgangsmaterial aufgearbeitet wurde, soll zur Bilanzrechnung Versuch 4 aus Tabelle 7 herangezogen werden. Folgende quantitative Bestimmungen wurden ausgeführt:

1.	anorganische Kohlensäure	68,6 Mol-%
2.	organische Kohlensäure	9,8 "
3.	Oxalsäure	26,6 "
4.	Methanol	65,0 "
5.	Reduktionsvermögen nach Will.-Sch.	78,0 "
6.	Reduktionsvermögen nach Bertrand	17,5 "

a) Der Wert 9,8 Mol-% für organische Kohlensäure entspricht der Bildung von Uronsäure. Diese besteht in der Oxydation einer primären Carbinolgruppe zur Carboxylgruppe, 2 aktive Sauerstoffatome werden verbraucht.

9,8 Mol-% verbrauchen 0,196 aktive O-Atome.

b) 26,6 Mol-% Oxalsäure sollen nach Spaltung der Zuckerkette zwischen den C-Atomen 2 und 3 von oben herrühren. Würde die Oxydation in dieser Richtung quantitativ verlaufen, so wären 7 Sauerstoff-Atome nötig.

26,6 Mol-% verbrauchen 1,862 aktive O-Atome.

c) Der Methanol-Wert von 65,0 Mol-% gibt an, wieviel Prozent des aufgespaltenen Produktes nicht weiter angegriffen werden. Da in dieser Zahl auch die 9,8 Mol-% Uronsäure mit enthalten sind,

dürfen für die Menge gespaltenen α-Methylglucosids nur 55,2 Mol-% angesetzt werden; pro Molekül werden 3 Sauerstoff-Atome verbraucht,

55,2 Mol-% verbrauchen 1,656 aktive O-Atome.

d) Nach dem Methanol-Wert läßt sich weiterhin aussagen, daß zu 35,0 Mol-% die Oxydation am C-Atom 1 stattgefunden hat. 26,6 Mol-% sind schon unter (b) in Rechnung gesetzt worden, es sind demnach noch 8,4 Mol-% anzusetzen. Die Oxydation am C-Atom 1 führt zur Carboxyl-Gruppe, Methylalkohol wird zu CO_2 oxydiert, zusammen werden 4 Sauerstoff-Atome benötigt.

8,4 Mol-% verbrauchen 0,336 aktive O-Atome.

Die Summe der verbrauchten Sauerstoff-Atome ergibt 4,050; der Fehler, der sich gegenüber der theoretischen Menge von 4,0 aktiven O-Atomen berechnet, beträgt rund 1 %.

Nach obiger Bilanzrechnung läßt sich noch folgende wichtige Aussage machen: Die quantitative Bestimmung der anorganischen Kohlensäure beträgt 68,6 Mol-%. Da nur 26,6 + 8,4 = 35,0 Mol-% in der Bilanzrechnung angesetzt sind, bleiben noch 33,6 Mol-% anorganische Kohlensäure übrig. Diese können nur von dem Anteil herrühren, der zwischen den C-Atomen 3 und 4 oxydativ aufgespalten wurde, da das nach der Hydrolyse mit verdünnter Mineralsäure zu erwartende Spaltprodukt, die Tartron-aldehyd-säure, nach H. O. L. Fischer (46) leicht CO_2-Abspaltung erleidet. Die Bedingungen hierfür waren durchaus gegeben, da die anorganische Kohlensäure in 1n-saurer Lösung ausgeführt wurde. Weiter läßt sich angeben, daß, wenn 33,6 % zwischen 3 und 4 aufgespalten werden, etwa 22 % eine oxydative Sprengung zwischen den C-Atomen 2 und 3 erfahren haben müssen.

Wenngleich diese Bilanz noch keineswegs ein vollständiges Bild von den einzelnen Phasen des Oxydationsverlaufs geben kann, so stützt sie doch weitgehend die Annahme, daß der Hauptweg der Oxydation nicht über das Methylglucuronid erfolgt, da sonst noch erhebliche Mengen Ausgangsmaterial hätten vorhanden sein müssen. Die Uronsäure-Bildung ist also lediglich ein Nebenweg, nicht der Hauptweg.

Der erste Angriff findet überwiegend am C-Atom 3 statt, an dem C-Atom, welches in β-Stellung zur Carbonyl-Gruppe steht. Es ergibt sich hieraus ein Vergleich mit dem Abbau von Fettsäuren im Organismus, dessen Prinzip ebenfalls die β-Oxydation ist.

Viel geringer muß derjenige Anteil an α-Methylglucosid sein, der primär an der Carbinol-Gruppe 2 angegriffen wird. Da die Enolisation des 2-Keto-α-methylglucosids vorwiegend das 1,2-Endiol liefern dürfte, der auf diesem Wege weiter oxydierte Anteil aber nur 8,4 Mol-% beträgt, so dürfte von den 22 %, die über das 2,3-Endiol entstanden sind, nur eine kleine Menge aus dem 2-Keto-glucosid stammen.

---

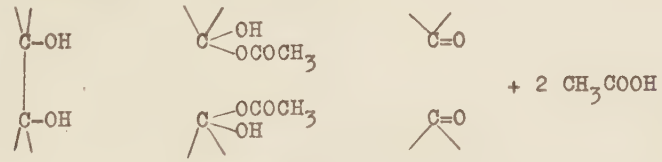
(46) H. O. L. Fischer, Helv. 20, 1226 (1937)

Im weiteren Verlauf der Aufarbeitung der präparativen Ansätze traten beträchtliche Schwierigkeiten auf, indem sich die Reindarstellung von einheitlichen, kristallisierten Verbindungen bei den unangenehmen Eigenschaften, die die Oxydationsprodukte besaßen, recht mühevoll gestaltete. Schließlich gelang es mir, über die Bleisalze eine Trennung des Oxydationsgemisches zu erzielen; über die jeweils erhaltenen Mengen unterrichtet Tabelle 9 im Versuchsteil.

Dem kristallisierten Bleisalz, welches ich isolieren konnte, kommt auf Grund der gefundenen Analysenzahlen Formel IX zu (Formelblatt S.20). Nach der Hydrolyse mit verdünnter Mineralsäure gelang der Nachweis von 56 % Glyoxylsäure. Damit ist mit Sicherheit bewiesen, daß im kristallisierten Bleisalz das Produkt vorliegt, welches zwischen den C-Atomen 2 und 3 gesprengt worden ist. Für einen derartigen Oxydationsverlauf ist eine Kaliumpermanganat-Menge notwendig, die 3 aktiven Sauerstoff-Atomen entspricht. Die höchste Ausbeute an diesem Bleisalz habe ich auch bei einem Ansatz erhalten, der mit 3 Sauerstoff-Äquivalenten oxydiert wurde. Diese Ausbeute nahm dann mit steigender Menge Permanganat ab. Bei Anwendung von 5 Sauerstoff-Atomen konnte ich kein kristallisiertes Bleisalz mehr isolieren.

Was die oxydative Sprengung der Kohlenstoff-Kette von Pentosen und Hexosen anbetrifft, so sind in neuerer Zeit hierüber zahlreiche Versuche angestellt worden, die zunächst Erwähnung finden sollen.

Criegee hatte auf Grund der Erkenntnisse, die er aus den Versuchen über die Oxydation ungesättigter Kohlenwasserstoffe mit Bleitetraacetat (47) erlangt hat, diese Methode auch auf Glykole (48) angewandt und hierbei gefunden, daß allgemein Stoffe, die mindestens zwei Hydroxyl-Gruppen an zwei benachbarten Kohlenstoff-Atomen besitzen, von Bleitetraacetat eine Aufspaltung erfahren, wie aus Schema VI hervorgeht:



Schema VI

Der Reaktionsverlauf ist so zu deuten, daß bei Anwendung von Bleitetraacetat als Oxydationsmittel dieses in Bleidiacetat übergeht, also formal zwei Acetatreste abgespalten werden, die sich anlagern und Sprengung zwischen den C-Atomen hervorrufen. Im speziellen Falle der α-Glykole entstehen mono-acetylierte Aldehyde oder Ketone, die keine lange Lebensdauer haben, sondern sich unter Abspaltung von Essigsäure stabilisieren.

Bei Übertragung dieses Verfahrens auf die Monosaccharide der Hexosereihe führt die Oxydation zu einem Gemisch der verschie-

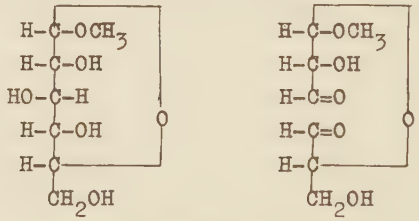
---

(47) Criegee, A. 481, 263 (1930)

(48) Criegee, B. 64, 260 (1931)

densten Oxydationsprodukte, da die Zucker komplizierte α-Glykole darstellen, die mehrere benachbarte freie Hydroxyl-Gruppen besitzen. Criegee, der sich mit diesem Problem schon beschäftigte, hatte zunächst das Ziel, mit seiner Methode die Ringstruktur der Zucker und ihrer Derivate zu bestimmen (49). Aus der Menge der verschiedenen Oxydationsprodukte ragt der Formaldehyd heraus, der immer nur aus einer primären Alkohol-Gruppe entstehen kann. Fällt der Formaldehyd-Nachweis positiv aus, so ist auf benachbarte freie Hydroxyl-Gruppen an den C-Atomen 5 und 6 und damit auf einen furoiden Bau zu schließen. Im entgegengesetzten Falle ist ein pyroider Bau anzunehmen. Die Methode ist nur auf Aldosen anwendbar. Über die Aufspaltung der Hexose-Kette an anderen Stellen ist von Criegee keine Aussage gemacht worden.

Ein anderes Oxydationsmittel, welches in den meisten Fällen wie Bleitetraacetat wirkt, ist die Perjodsäure. Bei der Oxydation von Glucopyranose mit Perjodsäure im Überschuß hatte Karrer (50) ein Mol Formaldehyd gefunden. Überraschenderweise trat beim α-Methylglucosid, unter gleichen Bedingungen oxydiert, dieser nicht auf. Dieses Verhalten wurde darauf zurückgeführt, daß nach Sprengung der C-Kette zwischen den C-Atomen 3 und 4 eine weitere Auflösung nicht erfolgt, sondern daß das acetalartige Spaltprodukt unter den Bedingungen der Oxydation beständig ist (Schema VII). Experimentell bewiesen wurde diese Annahme nicht.



Schema VII

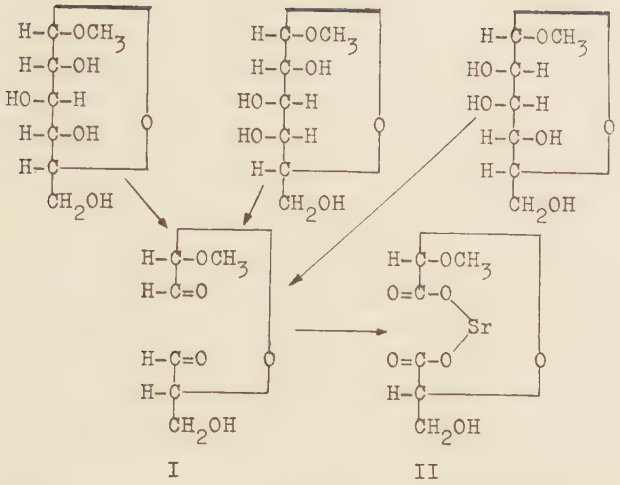
Einen weiteren Beitrag über die oxydative Aufspaltung der Zuckerkette bilden die Arbeiten von Hudson und Mitarbeitern (51). Aus ihren Arbeiten lassen sich wichtige Rückschlüsse auf die Spannweite der Cyclohalbacetalringe ziehen und darüber hinaus exakte Vergleiche bezüglich der Konfiguration am C-Atom 1 bei den Glykosiden verschiedener Zucker anstellen. Das zur Anwendung gelangte Verfahren besteht in der Oxydation der Methylglykoside mit Perjodsäure. Alle α-Methyl-pyranoside der d-Hexosereihe werden unter Verlust des C-Atoms 3 zu demselben Stoff abgebaut: einem Glycerinaldehyd, dessen asymmetrisches C-Atom acetalartig an die halbacetalisierte Aldehyd-Gruppe des Glyoxals gebunden ist (I). Dieser Dialdehyd wird mit Bromwasser zu einer zweibasischen Säure (II) oxydiert und als Strontiumsalz isoliert. Ein anderer Reaktionsverlauf ergibt sich aus der Oxydation von Stärke und Cellulose mit Perjodsäure (52). Auf Grund der Isolierung von Glyoxal

(49) Criegee, A. 495, 211 (1932)

(50) Karrer, Helv. 17, 365-68 u. 766-71 (1934)

(51) Hudson, J. Amer. chem. Soc. 58, 378-79 (1936); 59, 994-1003 (1937) u. 59, 2049-50 (1937)

(52) J. Amer. chem. Soc., 60, 989-91 u. 2059-60 (1938)



Schema VIII

und d-Erythrose nach der Spaltung mit 0,1n-Salzsäure bei 100° ist hier eine Aufoxydation der Zuckerkette zwischen den C-Atomen 2 und 3 vor sich gegangen. Einen sehr ähnlichen Spaltungsverlauf unter Bildung derselben Endprodukte haben Mac Clenahan und Hockett (53) bei der Oxydation der Glykoside mit Bleitetraacetat erzielt.

Das Endergebnis der Oxydation mit Perjodsäure und Bleitetraacetat und der mit Kaliumpermanganat ist verschieden. Im ersten Falle erhält man entsprechend der Theorie nach Criegee eine Aufspaltung mit dem Ergebnis, daß die sekundären Carbinol-Gruppen zu Aldehyd-Gruppen oxydiert werden. Die Permanganat-Oxydation dagegen dürfte anders verlaufen. Der Oxydationsangriff erfolgt primär nur an einer sekundären OH-Gruppe. Das als Zwischenprodukt entstehende Keto-α-methylglucosid (V, VI) lagert sich in ein Endiol (VII, VIII, IX) um; damit sind die Bedingungen für die Aufspaltung gegeben. Die in alkalischem Milieu in großer Menge vorhandenen Enolat-Ionen werden entladen und die Radikale direkt zu den Ionen der Carbonsäuren oxydiert (IV, IX, XII).

Im weiteren Verlauf der Konstitutionsaufklärung des kristallisierten Bleisalzes war das andere Spaltprodukt nicht zu fassen. Aus den Mutterlaugen des Glyoxylsäure-dimethons versuchte ich ein Phenylhydrazid herzustellen. Ich erhielt in einem Falle ein kristallisiertes Produkt, das nach Umkristallisieren aus viel Essigester bei 124° schmolz, der Schmelzpunkt für d-Erythronsäure-phenylhydrazid liegt bei 126°. Die Ausbeute war nur gering.

In einem neuen Spaltungsansatz entfernte ich die Glyoxylsäure durch Oxydation mit Bromwasser. Die Ausbeute an Oxalsäure betrug 45 %, das Filtrat zeigte nur noch eine schwache Linksdrehung von - 0,06° in 10 ccm Wasser, reduzierte nicht mehr Fehlingsche Lösung und ergab nach Umsetzung mit Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung kein kristallisiertes Reaktionsprodukt.

---

(53) J. Amer. chem. Soc., 60, 2061 (1938)

Alle diese Befunde waren keineswegs befriedigend und lassen erkennen, daß die hydrolytische Spaltung sicher einen komplizierteren Weg geht und nicht dem einfachen Zerfall von IX nach X folgt.

Wie aus folgender Tabelle, in welcher der nach Hydrolyse des kristallisierten Bleisalzes mit verdünnten Mineralsäuren bis zur Drehungskonstanz abgelesene Winkel und die sich daraus berechnende spezifische Drehung aufgeführt sind, ersehen läßt, gelangt man bei ganz verschiedenen Konzentrationen immer zu demselben Ergebnis. Wenn diese Spaltung bei einer spezifischen Drehung von ungefähr -10° als eine quantitative angesehen werden soll, so müßten sich höhere Ausbeuten an Glyoxylsäure-dimethon und Oxalsäure erzielen lassen. Da dies nicht der Fall ist, könnte die Hydrolyse nur zu einem Gleichgewichtszustand führen. Ich habe weiter nachweisen können, daß dieses Gleichgewicht bei einstündigem Kochen in 1n-saurer Lösung und bei Gegenwart von Dimedon, welches das eine Spaltprodukt durch Bildung eines Kondensationsproduktes aus dem Gleichgewicht herausnimmt, nicht verschoben wird. Durch die Oxydation des der Hydrolyse unterworfenen Bleisalzes mit Bromwasser oder Natriumhypojodit wird die Spaltung scheinbar erzwungen, nimmt dann aber erst recht keinen einheitlichen Verlauf.

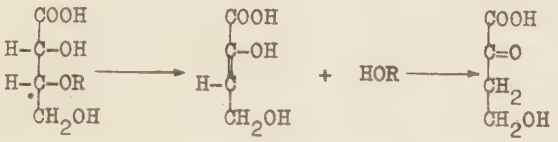
Einwaage in ccm Lösung	abgelesener Endwinkel α_D^{22}	spez. Drehung $[\alpha]_D^{22}$
1,15 g in 25 ccm	$-0,47^{\circ}$	$-10,2^{\circ}$
0,45 g in 10 ccm	$-0,47^{\circ}$	$-10,1^{\circ}$
1,25 g in 25 ccm	$-0,52^{\circ}$	$-10,4^{\circ}$
1,0 g in 20 ccm	$-0,52^{\circ}$	$-10,4^{\circ}$
10,0 g in 100 ccm	$-0,97^{\circ}$	$-9,7^{\circ}$

Einen feineren Einblick in den Spaltungsverlauf gewährte erst die in essigsaurer Lösung ausgeführte Hydrolyse. Hierbei beobachtete ich erst einen Anstieg der anfänglichen Linksdrehung und dann einen Abfall bis zum Gleichgewichtsdrehwinkel. Daraus geht hervor, daß der Verlauf der Spaltung nicht einfacher Natur ist, sondern mindestens in zwei Phasen verläuft.

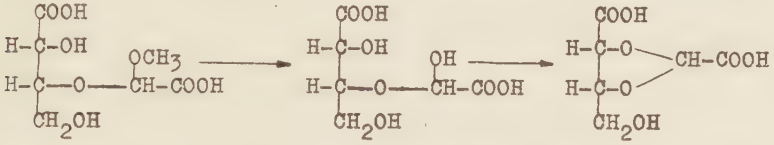
Obgleich die Analyse des kristallisierten Bleisalzes und alle obigen Befunde ganz eindeutig für die Konstitution IX der zugrunde liegenden Säure sprechen, war es bisher nicht möglich, diese Konstitution durch weiteren Abbau sicher zu stellen.

Die optische Verfolgung der Hydrolyse mit verdünnten Säuren führte wohl zu einem optisch aktiven Produkt, dessen Drehung annähernd mit der des Erythronsäure-lactons übereinstimmt. Doch ließen sich aus solchen Lösungen immer nur etwa 50 % Glyoxylsäure oder Oxalsäure isolieren. Da an der Einheitlichkeit der Substanz nicht zu zweifeln ist, würde das bedeuten, daß nach der hydrolytischen Spaltung ein bei etwa 50 % liegendes Gleichgewicht von Ausgangsmaterial und Spaltprodukten vorhanden ist. Doch war die Spaltung weder durch Zusatz von Dimedon weiterzuführen, noch war es möglich, die vermutete Erythronsäure mit Sicherheit in großen Mengen nachzuweisen.

Es bleibt daher nur die Deutung übrig, daß die Abspaltung der Glyoxylsäure nicht im Sinne einer normalen Hydrolyse erfolgt, sondern daß ein Teil nach dem Schema der Wasserabspaltung aus β-Oxysäuren vor sich geht,

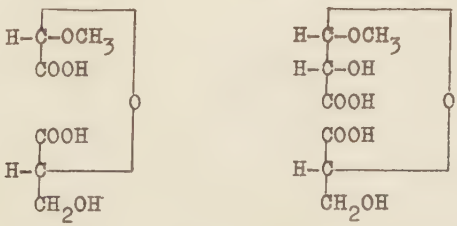


während ein anderer Teil in folgendem Sinne in ein schwer angreifbares Cycloacetal übergeht.



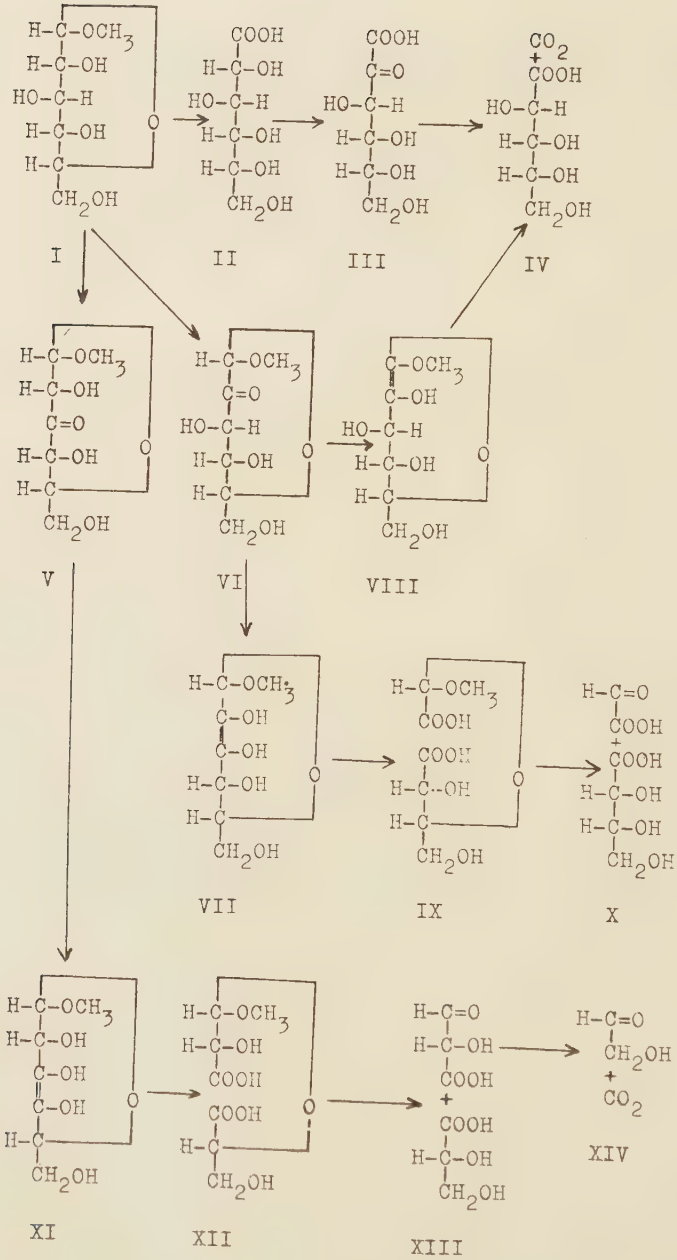
Infolge der Kostspieligkeit und der schweren Zugänglichkeit des kristallisierten Bleisalzes habe ich die Versuche an dieser Stelle abbrechen müssen.

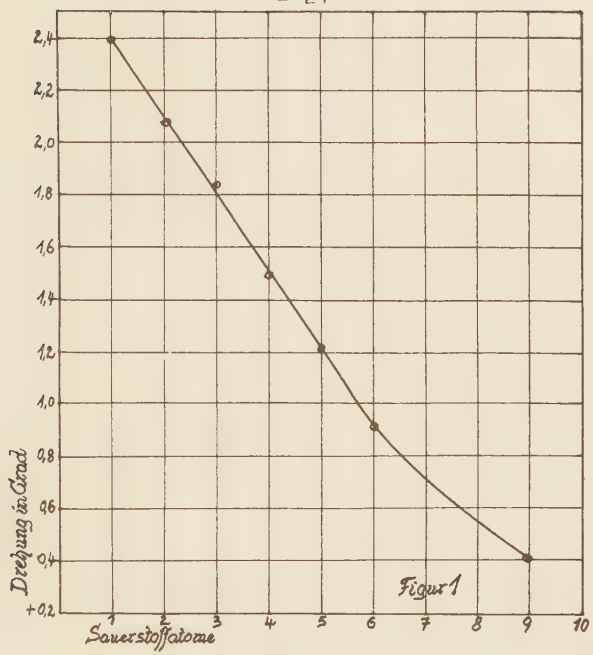
Das amorphe Bleisalz drehte in Bleiacetat-Lösung zum Unterschied vom kristallisierten links. Nach der Spaltung mit Mineralsäure zeigte die Lösung eine schwache Linksdrehung, die ungefähr in der Nähe der spezifischen Drehung der d-Glycerinsäure liegt. Mit einer so bereiteten Lösung konnte ich in 60 proz. Ausbeute Oxalsäure und in 50 proz. Ausbeute Glyoxylsäure nachweisen. Die weiteren Versuche ergaben dann, daß dieses Bleisalz noch keineswegs einheitlich war. Es ließ sich in zwei verschiedene Komponenten trennen, von denen die eine in Bleiacetat-Lösung rechts, die andere links drehte. Mit dem letzteren Produkt erhielt ich nur noch 12 % Glyoxylsäure und 10 % Oxalsäure. Auffallend war ferner das Verhalten dieser letzteren Verbindung gegenüber Fehlingscher Lösung nach der Spaltung. Es trat Reduktion noch dann ein, wenn vorher mit Alkali in der Wärme behandelt wurde. Diese Befunde lassen vermuten, daß folgendes Gemisch vorliegt:



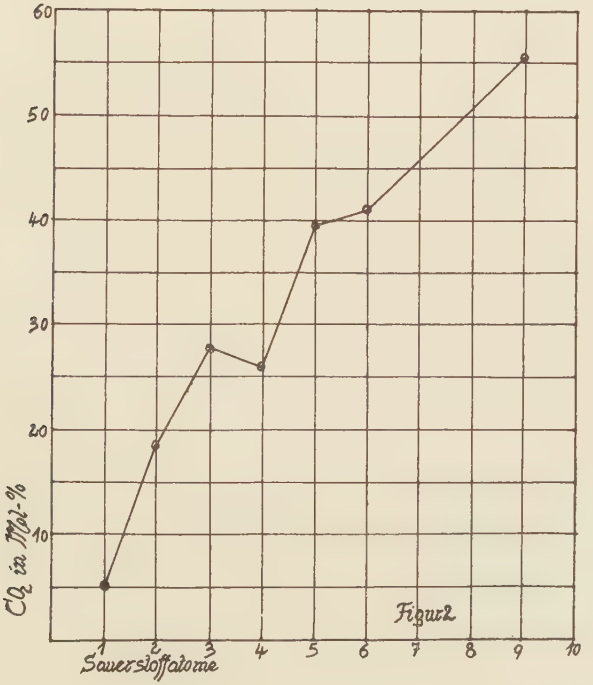
I II

I würde durch Herausoxydation des C-Atoms 3 aus dem kristallisierten Bleisalz oder aus II entstanden sein, während in der Verbindung II die Substanz vorliegt, die sich aus dem 3,4-Endiol durch oxydative Sprengung zwischen den C-Atomen 3 und 4 gebildet hat, in Übereinstimmung mit der auf Seite 13 usw. entwickelten Auffassung.

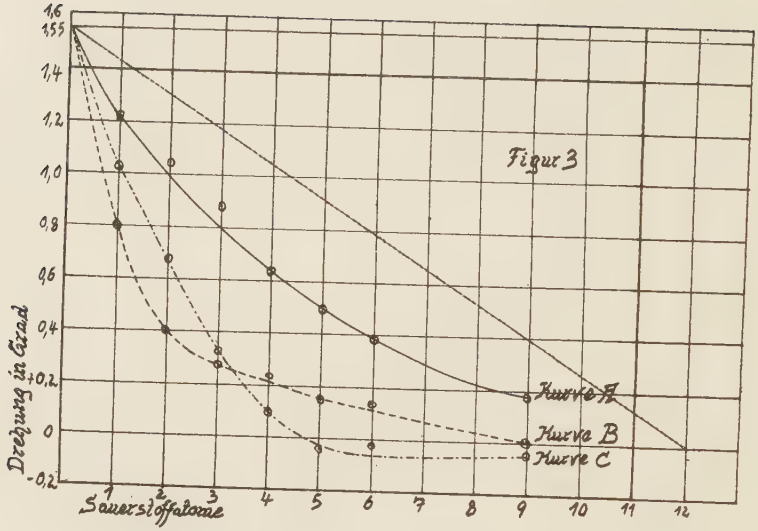

I
II
III
IV
V
VI
VIII
VII
IX
X
XI
XII
XIII
XIV

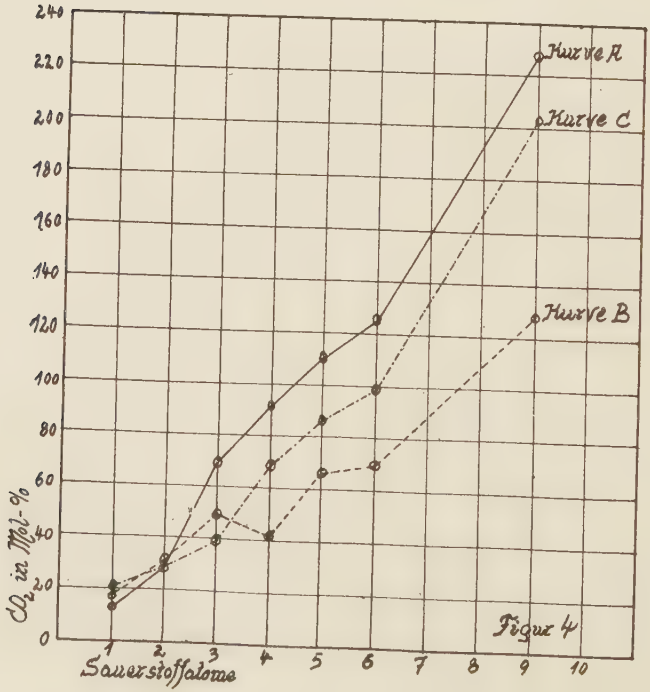


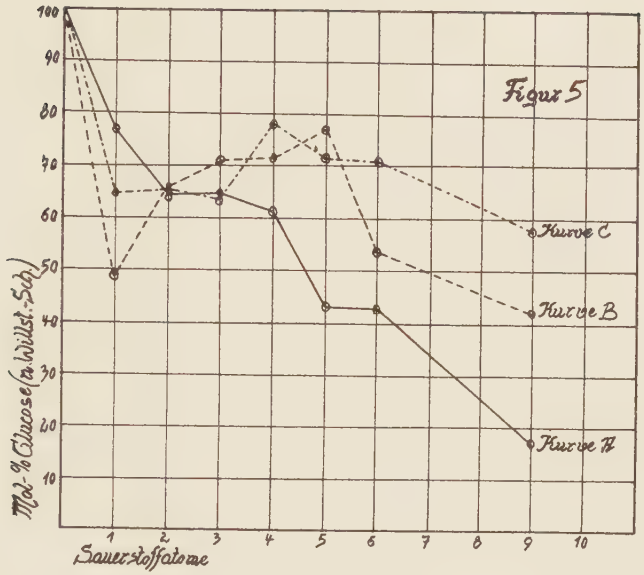
Figur 1

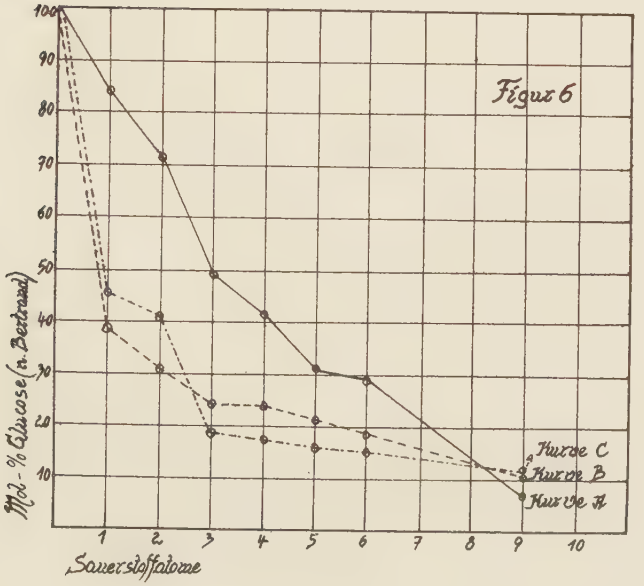


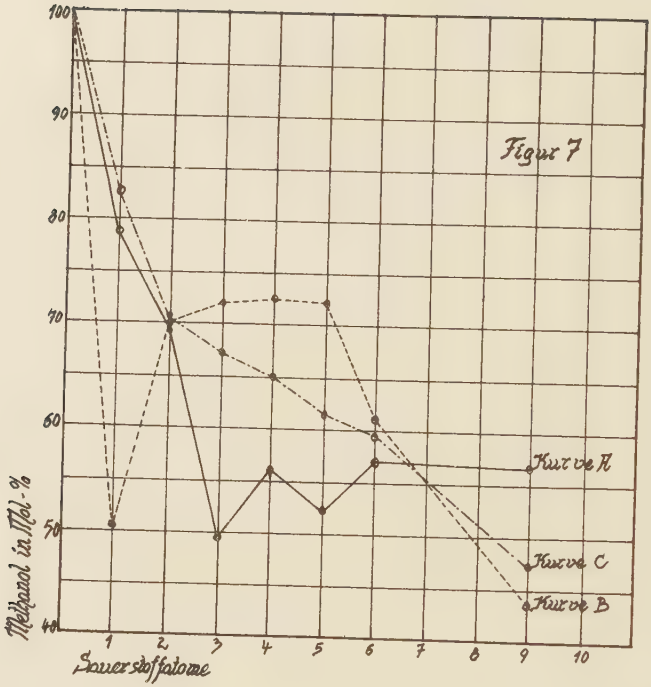
Figur 2


Figur 3
Drehung in Grad
Sauerstoffatome
Kurve A
Kurve B
Kurve C


Figur 4
O_2 in Mol-%
Sauerstoffatome
Kurve A
Kurve C
Kurve B


Figur 5
Mol-% Glucose (n. Willst.-Sch.)
Sauerstoffatome
Kurve C
Kurve B
Kurve A


Figur 6
Mol-% Glucose (n. Bertrand)
Sauerstoffatome
Kurve C
Kurve B
Kurve A


Figur 7
Methanol in Mol-%
Sauerstoffsalze
Kurve A
Kurve C
Kurve B
100
90
80
70
60
50
40
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

Versuchsteil

Versuchsreihe 1

Oxydation von α-Methylglucosid in neutraler Lösung

Ich habe zunächst, um Anhaltspunkte über den Oxydationsverlauf dieser Substanz in neutralem Milieu zu erhalten, folgende Versuche angestellt. 1,94 g = 0,01 Mol α-Methylglucosid, in 10 ccm Wasser gelöst, wurden in 7 Versuchen der Einwirkung einer Kaliumpermanganatlösung ausgesetzt, und zwar in steigender Menge entsprechend 1 bis 9 Atomen aktiven Sauerstoffs. Es wurde dann noch soviel Wasser zugegeben, daß schließlich immer 110 ccm Endvolumen vorlagen. Nach Beendigung der Oxydation, welche mit steigender Kaliumpermanganatmenge längere Zeit brauchte und wobei die Temperatur in der Reaktionslösung mehr oder weniger stark anstieg, wurde vom Braunstein abfiltriert, dieser auf dem Filter mit ungefähr 100 ccm heißem Wasser gut ausgewaschen und die vereinigten Filtrate im Vakuum bei 40-50° eingeengt. Die Destillation wurde unterbrochen, wenn der Destillationskolben noch ungefähr 50 ccm Lösung enthielt; diese wurden jetzt quantitativ in einen 100 ccm Meßkolben gebracht und bis zur Marke aufgefüllt. Die so gewonnenen Lösungen polarisierte ich im 1 dm-Rohr. Die Resultate sind aus Tabelle 1 ersichtlich. Vergleiche auch Figur 1, in welcher die abgelesenen Winkel α_D^{20} in Abhängigkeit zur angewandten Menge Sauerstoff graphisch aufgetragen sind. Die Oxydationskurve fiel gemäß den Versuchen 1 bis 6 linear ab und ließ bei der Lösung des Oxydationsansatzes 9 einen abgelesenen Winkel von $\alpha_D = 0°$ erwarten. Diese Tatsache veranlaßte mich, im weiteren Verlauf der Oxydationsreihe gleich 9 Atome Sauerstoff anzuwenden. Wie dieser Versuch dann zeigte, erfüllte sich diese Vermutung nicht.

Tabelle 1

Versuche	Akt. O-Atome	ccm $KMnO_4$	ccm H_2O	α_D^{20}-Werte
1	1	10	90	+ 2,40°
2	2	20	80	+ 2,08°
3	3	30	70	+ 1,84°
4	4	40	60	+ 1,50°
5	5	50	50	+ 1,22°
6	6	60	40	+ 0,92°
9	9	90	10	+ 0,41°

Bestimmung der anorganischen und organischen Kohlensäure

Das bei Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung entstehende Alkali vermag, wenn aus dem Zuckermolekül ein oder mehrere C-Atome als Kohlensäure herausoxydiert werden, diese als Carbonat oder Bicarbonat zu binden. Hier und in folgenden analogen Versuchen sei diese Kohlensäure als "anorganische" bezeichnet. Unter "organischer" Kohlensäure verstehe ich diejenige, die aus Carboxylgruppen als CO_2 unter bestimmten Bedingungen, die weiter unten erläutert werden, abgespalten wird.

Die Bestimmung der anorganischen und organischen Kohlensäure habe ich wie folgt ausgeführt: 20 ccm werden den auf 100 ccm im Meßkolben aufgefüllten Oxydationsfiltraten entnommen und in ein Kölbchen mit aufgesetztem Kühler pipettiert, der mit einer Vorlage verbunden ist, in welcher die Kohlensäure über einer bekannten Menge Barytlauge, deren Titer jeweils mit 0,1n-HCl titrimetrisch bestimmt wurde, aufgefangen wird. Der Überschuß an Bariumhydroxyd wurde mit 0,1n-Salzsäure zurücktitriert, so daß sich die Menge Kohlensäure direkt in ccm 0,1n-HCl ausdrücken läßt. Dem Reaktionsgefäß ist seitlich ein kleiner Tropftrichter aufgesetzt. Vor Beginn des Versuchs wurde eine halbe Stunde lang durch die ganze Apparatur Luft geleitet, die vorher durch eine, dem Tropftrichter vorgeschaltete Kalilauge-Waschflasche von Kohlensäure befreit worden war. Durch den Tropftrichter werden der Lösung jetzt soviel ccm verdünnte Schwefelsäure zugesetzt, daß dieselbe immer 1n-schwefelsauer war.

Die Kohlensäureentwicklung begann lebhaft nach gelindem Erwärmen und war schon unterhalb des Siedepunktes der Flüssigkeit nach wenigen Minuten beendet. Trotzdem wurde der Versuch noch mindestens eine halbe Stunde fortgesetzt, um die Kohlensäure vollständig auszutreiben. Um dies zu erreichen, wurde dauernd ein schwacher Luftstrom durch die Apparatur gesaugt:

Die Bestimmung der organischen Kohlensäure erfolgte in derselben Apparatur mit denselben 20 ccm Lösung, die der Ermittlung des anorganischen Kohlensäurewertes dienten. Es ist nur die Vorlage mit neuer Barytlauge zu beschicken, und die Kohlensäureabspaltung jetzt aus 5n-schwefelsaurer Lösung vorzunehmen. Nach einer Stunde war die Reaktion beendet. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt, während in Figur 2 nur die anorganischen Kohlensäurewerte graphisch dargestellt sind.

Tabelle 2

Versuche	Kohlensäuremenge		Oxalsäuremenge	
	anorg.	organ.	gravim.	titrim.
1	4,95	2,50	----	----
2	18,40	2,50	8,30	7,60
3	27,90	3,30	----	3,70
4	25,90	3,20	12,30	11,20
5	39,60	5,45	13,95	12,20
6	41,00	5,57	11,30	10,10
9	55,80	4,80	18,75	17,40

Quantitative Bestimmung von Oxalsäure

Die einzelnen Oxydationsansätze wurden qualitativ auf Oxalsäure geprüft. Soweit diese in beträchtlicher Ausbeute nachgewiesen werden konnte, wurde sie quantitativ bestimmt. Bei Versuch 1 ergab die qualitative Probe nur Spuren von Oxalsäure, sie wurde nicht quantitativ ermittelt.

Je 20 ccm der Ausgangslösungen 2 - 6 und 9 wurden zwei Stunden in alkalischer Lösung am Rückflußkühler aufs siedende Wasserbad gebracht, um etwa vorhandenen Oxalsäureester zu verseifen. Aus essigsaurer Lösung wurde dann die freie Säure mit $CaCl_2$ als Calciumoxalat gefällt, und der Niederschlag im Filtertiegel im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Gewogen als $CaC_2O_4 \cdot H_2O$.

Diese Calciumoxalatniederschläge wurden mit heißer verdünnter Schwefelsäure wieder in Lösung gebracht, und nun noch einmal die Oxalsäure titrimetrisch durch Oxydation mit Kaliumpermanganat bestimmt. Resultate sind in Tabelle 2 angegeben.

Außerdem prüfte ich, daß alle Lösungen der Versuche 1 - 6 und 9 vor dem Kochen mit Säuren keine Reduktion von Fehlingscher Lösung zeigten, dagegen war in allen Oxydationsansätzen nach der Behandlung mit Säuren ein Reduktionsvermögen vorhanden. Alkalität gegenüber Lackmus konnte bei allen Ansätzen außer dem bei Versuch 1, welcher neutral reagierte, nachgewiesen werden.

In der Tabelle 2 sind Kohlensäure- und Oxalsäurewerte in Mol-% angegeben, berechnet auf die Gesamtmenge = 1,94 g angewandten α-Methylglucosids. Es entsprechen:

200 ccm 0,1 n-HCl einem Mol = 100 Mol-% CO_2 und

900 mg $H_2C_2O_4$ einem Mol = 100 Mol-% Oxalsäure.

Die Frage, warum die auf titrimetrischem Wege ermittelten Oxalsäurewerte durchweg niedriger liegen als die gravimetrisch gefundenen, ist später bei einem Oxydationsansatz der 4. Versuchsreihe experimentell klargelegt worden (Seite 34). Auffallend war ferner, daß die Oxydationsprodukte, anorganische Kohlensäure und Oxalsäure, im Verhältnis zur aufgewandten Menge Oxydationsmittel viel zu gering sind; beträgt doch die anorganische Kohlensäuremenge in dem Versuch mit 9 Atomen aktiven Sauerstoffs nur etwas mehr als 0,5 Mol. Es besteht daher die Wahrscheinlichkeit, daß irgendwie während der Oxydation oder bei der Aufarbeitung Kohlensäure verloren gegangen ist. Dieser Umstand veranlaßte mich, die Methode der Oxydation zu ändern.

Versuchsreihe 2

Oxydation von α-Methylglucosid in neutraler Lösung

Wenn das bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung entstehende Alkali nicht ausreicht, um die durch Aboxydation von ein oder mehreren C-Atomen aus dem Kohlehydratmolekül entstehende Kohlensäure zu binden, so kann diese, wenn sie nicht direkt während der Oxydation schon als CO_2 entwichen ist, noch immer als Bicarbonat gebunden vorliegen. Wenn jetzt die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen des Braunsteins gesammelten Filtrate im Vakuum auf ungefähr 50 ccm konzentriert werden, besteht die Möglichkeit, daß Bicarbonat unter Verlust von gasförmiger Kohlensäure in Carbonat übergeht. Diesen möglichen Verlust suchte ich zunächst dadurch zu vermeiden, indem ich in dieser Versuchsreihe die einzelnen Ansätze bei Aufwendung der gleichen Mengen an α-Methylglucosid und Kalfumpermanganatlösung und Einhalten der gleichen Bedingungen wie in Reihe 1 beschrieben durch Zugabe von

Wasser nicht auf ein Endvolumen von 110 ccm brachte, sondern in 200 ccm fassenden Meßkolben oxydierte und diese bis zur Marke auffüllte. Zur Durchoxydation und zum Absetzen des Braunsteins wurden die einzelnen Ansätze über Nacht stehen gelassen. Darauf wurde vom Mangandioxyd abfiltriert und mit den so gewonnenen Lösungen die einzelnen Bestimmungen, wie anorganische Kohlensäure, Oxalsäure und Drehung nach schon geschilderten Methoden ausgeführt. Reduktionsvermögen war bei allen Ansätzen vor dem Kochen mit Säuren nicht vorhanden; Alkalität gegenüber Lackmus bei Versuch 1 negativ, bei Versuch 2 - 6 und 9 positiv. Die Werte für organische Kohlensäure wurden nicht noch einmal ermittelt; hinzu kommt Bestimmung des Reduktionsvermögens nach hydrolytischer Spaltung mit Säuren auf zwei Methoden: 1. nach Willstätter u. Schudel (54) mit Hypojodit und nach Bertrand (55) mit Fehlingscher Lösung, ferner die quantitative Bestimmung des bei der Spaltung des α-Methylglucosids entstehenden Methylalkohols nach einem Verfahren von Stamm (56).

Bestimmung des Reduktionsvermögens nach Willstätter u. Schudel

Die Oxydation von Aldosen mit Jod in alkalischer Lösung zu Aldonsäuren ist von Willstätter u. Schudel zu einer sehr genauen Titrationsmethode ausgearbeitet worden. Die Reaktion verläuft hier im Gegensatz zur Bestimmung mit Fehlingscher Lösung mit großer Geschwindigkeit und nach stöchiometrischen Gesetzen; hierbei werden auf ein Mol Aldo-hexose zwei Atome Jod verbraucht. Es liegt also die Möglichkeit vor, in einwandfreier Weise Aldo-hexosen neben Keto-hexosen zu bestimmen, da letztere bei Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen nicht oxydiert werden.

In vorliegendem Falle kam es mir darauf an, zu ermitteln, wieviel Mol-% Aldosen nach der Oxydation mit Permanganat noch vorhanden waren. Dabei ist mit der Möglichkeit zu rechnen, daß die erhaltenen Willstätter-Schudel-Werte nicht die tatsächliche Menge an Aldosen angeben, sondern daß Oxydationsprodukte vorliegen können, die ebenfalls Jod verbrauchen, welches nicht der Oxydation einer Aldehydgruppe dient. Zu dieser Annahme wurde ich durch einen wahrnehmbaren Jodoformgeruch veranlaßt. Wie schon erwähnt, ist die Genauigkeit dieser Methode von der Einhaltung bestimmter Konzentrationsbedingungen, besonders hinsichtlich der Menge des Alkalis, abhängig. Wenn die Hypojoditlösung zu alkalisch ist, so geht die Oxydation mit ihr zu träge, andrerseits erleiden Aldosen im alkalischen Medium die bekannten Verschiebungen. Die Alkalimenge darf auch nicht zu gering sein; sie muß mindestens zur Neutralisation der gebildeten Onsäure hinreichen. In der experimentellen Ausführung richtete ich mich nach einer modifizierten Methode von Goebel (57).

Daß alle Oxydationsansätze vor der hydrolytischen Spaltung mit Säuren kein Reduktionsvermögen zeigten, ist schon gesagt worden. Zur Bestimmung der unveränderten Menge Zucker ist es nötig, erst die glucosidische Bindung zu sprengen. Zu diesem Zwecke werden den Oxydationsansätzen je 10 ccm entnommen und in ln-salzsaurer

(54) B. 51, 780 (1918)

(55) Bl. (3), 35, 1285 (1906)

(56) Angew. 47, 791 - 95 (1934)

(57) Journ. of Biol. Chem. 72, 809 (1927)

Lösung aufs siedende Wasserbad gebracht. Der Endpunkt dieser Spaltung wurde durch Bestimmung des Drehungswinkels bis zur Konstanz ermittelt. Da die unveränderte Zuckermenge in den Oxydationsansätzen sicher von 1 nach 9 Atomen aktiven Sauerstoffs hin abnimmt, genügt es, nur die zur Spaltung der Lösung von Versuch 1 erforderliche Zeit zu ermitteln.

Nach	2	Stunden	α_D^{20} =	+ 0,49°
"	4	"	α_D^{20} =	+ 0,31°
"	6	"	α_D^{20} =	+ 0,32°

Nach 4 Stunden also ist die Spaltung beendet und diese Zeit wurde bei allen Bestimmungen des Reduktionsvermögens beibehalten. Mit den so gespaltenen Lösungen bestimmte ich nach der Vorschrift von Goebel die Reduktionswerte, die in Tabelle 3 aufgeführt sind.

Bestimmung des Reduktionsvermögens nach Bertrand

Diese Bestimmungsmethode ist eine indirekte. Sie beruht darauf, daß man die zu untersuchende Zuckerlösung 3 Minuten lang beim Siedepunkt hält, das durch Reduktion der Fehlingschen Lösung ausgeschiedene Cuprooxyd auf ein Asbestpolster absaugt und durch schwefelsaures Ferrisulfat in Lösung bringt. Dabei wird eine äquivalente Menge Ferrisalz in Ferrosalz umgewandelt, die man durch Titration mit Kaliumpermanganat in bekannter Weise mit großer Genauigkeit bestimmen kann; 1 ccm 0,1n-Kaliumpermanganatlösung entspricht einer Kupfermenge von 6,36 mg. Entsprechend den gefundenen Kupferwerten läßt sich die Menge vorhandenen Zuckers in mg aus einer Tabelle ablesen, die auf empirischem Wege für Zuckermengen von 10 - 100 mg ermittelt worden ist. Außerhalb dieser Grenzen wird die Bestimmung ungenau. Für die hauptsächlichsten Hexosen existieren verschiedene Tabellen. Ich habe meinen Berechnungen die Tabelle für Glucose zugrunde gelegt, gleichgültig, ob die verbrauchte Kaliumpermanganatmenge restlos auf Glucose zu beziehen ist oder nicht; denn hier und in folgenden Versuchsreihen kam es mir zunächst auf Vergleichszahlen an.

Für die einzelnen Bestimmungen gebrauchte ich wieder je 10 ccm der auf 200 ccm aufgefüllten, oxydierten Lösungen. Mit dieser Menge lagen die zu erwartenden Zuckerwerte zwischen 10 und 100 mg. 10 ccm Flüssigkeit wurden, wie bei der Methode Willstätter-Schudel beschrieben, gespalten, und mit den so erhaltenen Lösungen die Bestimmung nach Bertrand ausgeführt. Werte aus Tabelle 3 ersichtlich.

Quantitative Methanolbestimmung

Die Stamm'sche Methode (56) beruht auf Erkenntnissen, die J. Holluta (58) bei der Oxydation von Formiat mit Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung gewonnen hat. Der Kernpunkt des Verfahrens beruht darauf, daß für Oxydationen von nicht zu starken Reduktionsmitteln die erste, rasch verlaufende Phase des stufenweisen Kaliumpermanganatabbaues, also der Übergang $2\ MnO_4' + 2OH'$

---

(58) Z. physik. Chem. 102, 32, 276 (1922) u. 133, 464 (1924)

$\rightleftharpoons$ 2 MnO_4" + H_2O + O benutzt wird, die zweite, langsame Phase MnO_4" $\longrightarrow$ MnO_2 + 2 O + 2e aber nicht zur Wirkung kommt. Um nun, wenn der Übergang Permanganat $\longrightarrow$ Manganat stattgefunden hat, letzteres aus der Reaktion auszuschalten, arbeitet man bei Anwesenheit von Bariumionen. Diese fangen die Manganationen unter Bildung von Bariummanganat ab, welches infolge seiner Schwerlöslichkeit aus dem Reaktionsgemisch ausfällt und so der weiteren Einwirkung des Reduktionsmittels entzogen wird. Nach zuvor angestellten Versuchen mit Methanollösungen bekannten Gehalts habe ich folgende Versuchsanordnung beibehalten.

20 Plätzchen NaOH wurden in 5 - 10 ccm Wasser gelöst. In die erkaltete, alkalische Lösung wurde die zu untersuchende Methanollösung pipettiert und 1n-Kaliumpermanganatlösung im Überschuß hinzugegeben. Das Ganze wurde nun etwa 5 Minuten in der Kälte stehen gelassen, während welcher Zeit sich die Oxydation vollzieht. Nach der Reaktionszeit wurden soviel ccm einer Bariumchloridlösung zugesetzt, daß Bariumionen immer im Überschuß vorhanden waren. Den Überschuß an Kaliumpermanganat titrierte ich nun mit einer Natriumformiatlösung bekannten Gehalts zurück. Während der Rücktitration ist es günstig, das Reaktionsgefäß auf 35 - 40° zu halten und gegen Ende, d.h. wenn beträchtliche Aufhellung der Permanganatfarbe erfolgt ist, 10 - 15 Tropfen einer 1-proz. Nickelnitratlösung zuzusetzen, die als Katalysator zur Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit dienen. Es ist sehr wichtig, die Reaktionstemperatur während der ganzen Bestimmung nicht über 40° steigen zu lassen und den Katalysator erst zum Schluß zuzusetzen, da sonst mit einer Selbstzersetzung des Kaliumpermanganats zu rechnen ist. Die Fehlergrenze dieser Methode betrug 1 - 2 % bei Mengen von 10 - 50 mg Methanol.

In vorliegendem Falle sollten mich quantitative Methanolbestimmungen einen Schritt in der Erkundung des Reaktionsverlaufs der Oxydation von α-Methylglucosid mit Permanganat weiter führen. Die Methanolmengen geben mir die Möglichkeit, eine Aussage darüber zu machen, in welcher Menge C-Atom 1 des Kohlehydratmoleküls von der Oxydation verschont geblieben ist.

Die Ausführung: Je 50 ccm der oxydierten Zuckerlösung wurden zur Bestimmung verwandt und zur Spaltung der glucosidischen Bindung in 1n-schwefelsaurer Lösung 4 Stunden aufs siedende Wasserbad gebracht. Danach werden aus saurer Lösung ungefähr 2/3 des Volumens in eine Vorlage destilliert, und in dem Destillat wird der Methylalkohol bestimmt. 50 ccm gespaltene Lösung von Oxydationsmittel 1 enthielten 66,7 mg Methanol. Um die Richtigkeit dieses Wertes zu prüfen, habe ich in einem anderen Versuch nicht das gesamte Destillat zur Ermittlung der Methanolmenge benutzt, sondern dieses auf 200 ccm im Meßkolben aufgefüllt und durch Entnahme aliquoter Teile immer 3 Bestimmungen angestellt. Danach enthielten 50 ccm der gespaltenen Lösung von Ansatz 1 im Mittel 65,7 mg Methylalkohol. Obwohl die Differenz zwischen beiden Werten noch innerhalb der Fehlergrenze liegt, habe ich alle folgenden Methanolbestimmungen nach letzter Methode ausgeführt. Nach demselben Verfahren gewonnene 50 ccm von Oxydationsansatz 2 enthielten 60,3 mg Methylalkohol.

Als ich jetzt einmal die zur Methanolbestimmung dienenden Destillate auf Reduktionsvermögen prüfte, konnte ich ein solches, wenn auch sehr gering, feststellen. Ammoniakalische Silbersalz-

lösung wurde unter Bildung eines schwachen Metallspiegels reduziert. Ich habe daraufhin Methanol nicht aus saurer, sondern aus alkalischer Lösung destilliert und konnte nun im Destillat kein Reduktionsvermögen mehr feststellen. Die Werte für Methylalkohol lagen jetzt auch etwas niedriger:

Oxydationsansatz 1: 50 ccm Lösung enthielten 63,0 mg Methanol

Oxydationsansatz 2: 50 ccm Lösung enthielten 55,7 mg Methanol.

Diese Differenz der Werte kann vielleicht so erklärt werden, daß bei der Destillation aus saurer Lösung Oxydationsprodukte unbekannter Art in geringer Menge mitdestilliert wurden, die ebenfalls Permanganat verbrauchen. Ich destillierte also bei allen noch folgenden Methanolbestimmungen den nach glucosidischer Spaltung vorliegenden Methylalkohol aus alkalischer Lösung.

In der folgenden Tabelle 3 sind die in den einzelnen Bestimmungen ermittelten Werte wieder zusammengestellt. Sie stellen Mol-% Zahlen dar, die auf 200 ccm Oxydationslösung und damit auf die Gesamtmenge von 1,94 g oxydierten α-Methyl-glucosids bezogen worden sind. Die Reduktionswerte berechnete ich für beide Methoden als mg Glucose.

Es entsprechen: 1800 mg Glucose einem Mol = 100 Mol-%. Für die Errechnung der Methanolwerte gilt: 320 mg CH_3OH entsprechen einem Mol = 100 Mol-% Methylalkohol. Über die Ermittlung der Mol-% Zahlen für Kohlensäure und Oxalsäure ist auf das in Versuchsreihe 1 hierüber Gesagte zu verweisen. Figur 3, Kurve A zeigt die abgelesenen Drehungswinkel und Figur 4, Kurve A die Kohlensäurewerte in Abhängigkeit zur dargebotenen Menge aktiven Sauerstoffs graphisch dargestellt.

Tabelle 3

Versuche	α_D^{20}-Werte	anorg. CO_2	Oxalsäuremenge gravim.	titrim.
1	+ 1,21°	12,4	3,72	3,27
2	+ 1,05°	28,1	8,04	7,08
3	+ 0,89°	69,6	8,78	7,77
4	+ 0,64°	81,2	7,28	6,60
5	+ 0,50°	110,2	6,48	5,91
6	+ 0,39°	124,0	10,40	9,20
9	+ 0,18°	228,6	9,44	9,00

Fortsetzung:

Versuche	Reduktionsvermögen n. Spaltung mit Säuren		CH_3OH-Werte
	Willst.-Sch.	Bertrand	
1	76,5	84,2	78,8
2	64,7	71,3	69,6
3	64,6	49,6	49,6
4	61,1	41,8	56,1
5	42,7	30,8	52,3
6	42,5	29,4	57,1
9	16.8	6,8	56.7

Versuchsreihe 3

Oxydation von α-Methylglucosid in alkalischer Lösung (Zugabe von 0,01 Mol KOH)

1,94 g (0,01 Mol) α-Methylglucosid, in 10 ccm Wasser gelöst, werden mit 10 ccm Kaliumhydroxydlösung versetzt, in welchen 0,56 = 0,01 Mol KOH enthalten sind. Oxydiert wurde wieder mit steigenden Mengen Kaliumpermanganatlösung entsprechend 1 - 9 Atomen aktiven Sauerstoffs in 200 ccm Meßkolben. Die weitere Aufarbeitung der einzelnen Oxydationsansätze und die Ausführung der interessierenden, quantitativen Analysen erfolgte nach genau den gleichen Methoden, wie sie für die Oxydationsreihe in neutraler Lösung (Versuchsreihe 2) geschildert wurden. Ich machte dabei die Beobachtung, daß im Gegensatz zur vorhergehenden Reihe alle Ansätze außer 9 schon vor der Spaltung der glucosidischen Bindung mit Säuren ein geringes Reduktionsvermögen zeigten. Dieses bestimmte ich auch quantitativ nach Willstätter u. Schudel und nach Bertrand, und wie aus Tabelle 5 ersichtlich, ist es sehr gering. In den ermittelten Werten für das Reduktionsvermögen nach der Spaltung mit Säuren sind die vor der Spaltung gewonnenen mit enthalten.

Die Tatsache, daß die nicht gespaltenen Ansätze schon Reduktion zeigten, veranlaßte mich, die Lösungen der Oxydationsansätze bezüglich einer eintretenden Drehungsänderung über einen längeren Zeitraum hin zu verfolgen. Die im 1 dm-Rohr abgelesenen Drehungswinkel sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Leider war erst nach 4 Stunden eine erste Ablesung möglich, da diese Zeit zur Oxydation und nachherigen Aufarbeitung der einzelnen Ansätze benötigt wurde. Die Temperatur während der Ablesung betrug 18 - 20°.

Tabelle 4

Zeit	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 3	Vers. 4	Vers. 5	Vers. 6	Vers.
4 Stdn. n.Oxyd.	+0,79°	+0,41°	+0,28°	+0,23°	+0,14°	+0,15°	0,0°
n.5 Stdn.	+0,81°	+0,40°	+0,29°	+0,24°	+0,15°	+0,15°	0,0°
n.23 Stdn.	+0,80°	+0,40°	+0,27°	+0,26°	+0,16°	+0,14°	0,0°
n.41 Stdn.	+0,79°	+0,40°	+0,29°	+0,22°	+0,14°	+0,14°	0,0°

In der folgenden Tabelle 5 sind alle Analysenergebnisse aufgeführt. Ihre Berechnung erfolgte nach den gleichen Richtlinien, nach denen Tabelle 3 aufgestellt wurde. Vergleiche auch Figur 3, Kurve B und Figur 4, Kurve B, wo Drehung bzw. Kohlensäurewerte in Abhängigkeit zur angewandten Menge Oxydationsmittel graphisch dargestellt sind.

Tabelle 5

Versuche	Kohlensäuremenge		Oxalsäuremenge		CH_3OH-Werte
	anorg.	organ.	gravim.	titrim.	
1	16,8	5,0	---	---	50,4
2	29,9	10,3	3,7	3,2	70,0
3	48,9	11,4	21,7	20,1	72,0
4	41,4	9,7	5,3	4,7	72,6
5	65,8	9,0	16,3	14,8	72,1
6	69,8	12,8	13,3	11,6	60,9
9	128,2	1,0	12,1	10,9	43,5

Fortsetzung:

Versuche	Reduktionsvermögen vor Spalt. m. Säuren		Reduktionsvermögen nach Spalt. m. Säuren	
	Will.-Sch.	Bertrand	Will-Sch.	Bertrand
1	6,5	2,2	49,0	38,9
2	9,5	3,9	65,6	31,0
3	4,5	2,4	70,6	24,1
4	3,9	1,6	71,4	23,8
5	6,8	2,3	77,0	21,6
6	1,9	4,2	53,7	18,5
9	---	---	41,5	10,4

Versuchsreihe 4

Oxydation von α-Methylglucosid in alkalischer Lösung (Zugabe von 0,02 Mol KOH)

In 7 Oxydationsansätzen wurden 1,94 g = 0,01 Mol α-Methylglucosid der Permanganatoxydation unterworfen. Zum Unterschied von Versuchsreihe 3 wurden hier je Versuch 1,12 g = 0,02 Mol KOH, in 10 ccm Wasser gelöst, zugesetzt. Die Methodik der Aufarbeitung und quantitativen Bestimmungen erfolgte nach gleichen, schon geschilderten Verfahren. Eine Reduktion von Fehlingscher Lösung trat in allen 7 Versuchen vor dem Behandeln mit Säuren nicht auf. Der Drehungsverlauf der einzelnen Ansätze wurde zur Orientierung, ob eine Änderung desselben stattfindet, über mehrere Tage hin verfolgt, wie aus Tabelle 6 zu ersehen ist. Vergleiche auch Figur 3, Kurve C, wo zur graphischen Darstellung die Anfangsdrehungen verwertet wurden. Alle Ablesungen erfolgten bei einer Temperatur von 22 - 23°.

Tabelle 6

Zeit n.	Vers. 1	Vers. 2	Vers. 3	Vers. 4	Vers. 5	Vers. 6	Vers.9
4 Stdn.	+1,13°	+ 0,67°	+0,32°	+0,09°	-0,04°	-0,02°	-0,05°
28 "	+1,13°	+ 0,68°	+0,29°	+0,10°	-0,05°	-0,01°	-0,04°
52 "	+1,12°	+ 0,66°	+0,31°	+0,10°	-0,04°	±0,00°	-0,05°
76 "	+1,11°	+ 0,72°	+0,31°	+0,10°	-0,04°		
100 "	+1,11°	+ 0,69°	+0,30°				

Eine Auskunft über alle ermittelten Analysenergebnisse gibt die folgende Tabelle 7, in welcher die Zahlen als Mol-%, auf angewandte Menge α-Methylglucosid bezogen, ausgedrückt sind. Auch auf die Kurve C in Figur 4 sei hingewiesen, in der ich die Kohlensäuremengen in Abhängigkeit zu Atomen aktiven Sauerstoffs graphisch dargestellt habe.

Tabelle 7

Versuche	Kohlensäuremenge anorg.	Kohlensäuremenge organ.	Oxalsäuremenge gravim.	Oxalsäuremenge titrim.	CH_3OH-Werte	Reduktionsvermögen nach Spalt.m.Säuren Will-Sch.	Reduktionsvermögen nach Spalt.m.Säuren Bertrand
1	19,8	6,2	----	----	82,8	64,7	45,5
2	27,8	7,8	----	----	70,7	64,9	40,7
3	39,5	6,6	17,0	14,3	67,2	63,5	18,6
4	68,6	9,8	30,7	26,6	65,0	78,0	17,5
5	86,2	6,6	41,8	36,8	61,4	71,4	16,0
6	98,2	5,0	67,0	59,1	59,4	70,8	15,2
9	203,0	3,0	79,2	71,3	47,2	57,5	11,0

Quantitative Oxalsäurebestimmungen der Versuchslösungen 1 und 2 sind nicht ausgeführt worden, da der qualitative Nachweis bei Versuch 1 negativ war, bei Versuch 2 nur Spuren Oxalsäure ergab.

Ich habe nun noch Versuche angestellt, um zu einer Klärung der auf Seite 27 erörterten Frage zu gelangen, warum die auf gravimetrischem Wege ermittelten Oxalsäurewerte gegenüber den titrimetrischen beträchtlich höher liegen, wie dies besonders in Versuchsreihe 4 (siehe Tabelle 7) zu beobachten ist.

Zunächst griff ich mir beliebig Ansatz 9 der 4. Versuchsreihe heraus und führte zwei Bestimmungen mit je 20 ccm der auf 200 ccm aufgefüllten, oxydierten Lösung aus. Ich erhielt folgende Oxalsäuremengen in mg:

	gravim.	titrim.	Differenz in mg
1. Bestim.	71,3 mg	64,2 mg	7,1 mg
2. Bestim.	72,7 mg	65,4 mg	7,3 mg

Die Differenz zwischen den auf verschiedenen Wegen erhaltenen Werten ist bei beiden Bestimmungen annähernd gleich. Ich habe jetzt in gleicher Weise zwei Bestimmungen mit bekannten Oxalsäuremengen, die sich ungefähr wie 1 : 2 verhielten, angestellt.

	gravim.	titrim.	Differenz
1. Best. m. 45,0 mg Einwaage	46,8 mg	45,0 mg	1,8 mg
2. Best. m. 89,0 mg Einwaage	91,0 mg	89,1 mg	1,9 mg

Die Differenz beträgt also bei Einwaagen zwischen 50 und 100 mg rund 2 mg; d.h. die auf gravimetrischem Wege ermittelten Oxalsäuremengen liegen um 2-4 % zu hoch, während die titrimetrisch ermittelten theoretische Werte liefern.

Dieser Fehler läßt sich durch folgenden Hinweis erklären: Bestimmt man Oxalsäure gravimetrisch, so wird das gefällte Calciumoxalat im Platintiegel geglüht und als Calciumoxyd gewogen, weil es unmöglich ist, sich ein Calciumoxalat mit konstanter Menge Kristallwasser zu verschaffen.

Mit diesem experimentellen Befund erfährt die eingangs gestellte Frage nach der Differenz der auf verschiedenen Wegen gefundenen Oxalsäurewerte zum Teil ihre Lösung. Nur in der Versuchsreihe 4 sind die Differenzen etwas höher als zulässig, was seinen Grund vielleicht darin haben kann, daß in diesen Ansätzen Oxydationsprodukte vorliegen, die aus essigsaurer Lösung als schwer lösliche Calciumsalze mit Calciumoxalat zusammen ausfallen.

Prüfung auf CO_2-Verlust während der Oxydation

Auf Seite 27 im experimentellen Teil wurde die Möglichkeit ausgesprochen, daß während der Oxydation CO_2-Verlust stattfinden könnte, wenn bei den in neutraler Lösung oxydierten Ansätzen die entstehende Alkalimenge nicht ausreichen würde, um die durch Aboxydation von C-Atomen sich bildende Kohlensäure als Carbonat oder Bicarbonat zu binden; ein Grund, der mich zur Abänderung der erst eingeschlagenen Methode veranlaßte (Unterschied von Versuchsreihe 1 gegenüber den folgenden 2 bis 4). Ich oxydierte also 0,01 Mol α-Methylglucosid in neutraler Lösung mit einer Kaliumpermanganatmenge entsprechend 4 Atomen aktiven Sauerstoffs im 200 ccm Meßkolben unter Durchleiten CO_2-freier Luft. Als Vorlage diente eine Barytlösung, deren Titer vorher bestimmt wurde. Tatsächlich zeigte sich, daß bei dieser Versuchsanordnung mit einem geringen Verlust von Kohlensäure zu rechnen ist; und zwar wurde im vorliegenden Ansatz ein Verlust von 6,2 Mol-% Kohlensäure ermittelt.

Auf einen in alkalischer Lösung oxydierten Ansatz angewandte analoge Beweisführung ergab ein negatives Ergebnis. Vor Ausführung eines präparativen Ansatzes im Großen habe ich noch Versuche angestellt, um Einblick zu gewinnen, wie weit der Oxydationsverlauf von der Änderung der Temperatur und der Konzentration abhängig ist.

1. 1,94 g = 0,01 Mol α-Methylglucosid wurden in alkalischer Lösung (2 Mol KOH pro Mol Ausgangsmaterial) mit einer 4 Atome aktiven Sauerstoffs entsprechenden Menge Kaliumpermanganat im 200 ccm Meßkolben oxydiert; und zwar wurde die Menge Oxydationsmittel jetzt nicht in 40 ccm Wasser, sondern in der vierfachen Menge, also in 160 ccm, angeboten. Die Temperatur der Lösung, die anfangs 25° betrug, stieg während der Oxydation auf 31° an. Nach 15 Minuten war die Oxydation beendet, die quantitativen Bestimmungen und ihre Auswertung führte ich nach den geschilderten Methoden aus.

2. Parallel zu diesem Ansatz oxydierte ich einen anderen unter Kühlung, alle übrigen Bedingungen waren genau die gleichen wie im obigen Versuch. Die 0° betragende Temperatur der alkalischen Zuckerlösung stieg nach dem Zugeben der Permanganatlösung infolge der bei der Oxydation entstehenden Wärme auf + 15°, konnte dann aber durch intensive Kühlung schnell wieder auf 0° gebracht werden. Die Reaktionszeit bei dieser Temperatur betrug einige Stunden. Die folgende Tabelle 8 enthält die Ergebnisse der quantitativen Bestimmungen beider Versuche, soweit sie für wichtig gehalten wurden.

Tabelle 8

Bestimmungen	Vers. 1	Vers. 2
α_D^{20}-Werte	-0,17°	-0,06°
anorganische Kohlensäure	55,5 Mol%	72,0 Mol%
Methanol-Werte	72,0 "	82,7 "
Reduktionsvermögen W.-Sch.	76,0 "	63,7 "
" Bertr.	22,0 "	16,5 "

Präparative Ausführung der Oxydation von α-Methylglucosid in alkalischer Lösung

97 g = 0,5 Mol α-Methylglucosid wurden in 500 ccm Wasser, 56 g KOH, entsprechend 2 Mol Alkali pro Mol Ausgangsmaterial, ebenfalls in 500 ccm und 211 g Kaliumpermanganat in 8 Liter Wasser gelöst, so daß die zur Anwendung gekommene Kaliumpermanganatmenge 4 Atome aktiven Sauerstoff lieferte. Die homogenen Lösungen wurden zusammengegossen, mittels eines elektrischen Rührers für dauernde gute Durchmischung gesorgt und dabei die Temperatur beobachtet. Diese stieg ziemlich gleichmäßig an und betrug im Maximum + 40°. Die Oxydation war schon nach 20 Minuten beendet, was am Auftreten großer Mengen Braunsteinschlamm und am Verschwinden der Permanganatfarbe zu erkennen war. Die Reaktionslösung blieb dann einige Stunden zum Absetzen des Mangandioxyds stehen und einige, mit der darüber stehenden klaren Lösung ausgeführten quantitativen Bestimmungen ergaben, daß der Oxydationsverlauf im Großen kaum von dem im Kleinen verschieden verlief. Der Braunstein wurde nun auf der Nutsche abgesaugt, mit ungefähr 2 Liter kochendem Wasser bis zum negativen Ausfall eines Reduktionsvermögens gegenüber Fehlingscher Lösung (Probe vorher mit verdünnter Mineralsäure gekocht) gewaschen, die vereinigten Filtrate mit verdünnter Schwefelsäure gegen Lackmus neutralisiert und im Vakuum bei 40 - 50° bis auf ungefähr 500 ccm eingeengt. Das Einengen mußte zwecks Nachneutralisation der alkalisch gewordenen Lösung öfters unterbrochen werden. Nachdem die 500 ccm in Eis-Kochsalzmischung über Nacht im Eisschrank verblieben waren, wurde vom ausgeschiedenen Kristallbrei abgesaugt, dieser mit wenig gekühltem Methanol nachgewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet. Ausbeute: 53 g. Seine wässrige, neutral reagierende Lösung ergab folgende Reaktionen: 1. Sulfatfällung mit Bariumchlorid in verdünnt salzsaurer Lösung, 2. nach quantitativer Trennung der Sulfationen keine Oxalatfällung mit Calciumchlorid in schwach essigsaurer Lösung, 3. keine Kohlensäure-Entwicklung beim Versetzen mit Salzsäure (Prüfung mit Barytwasser), 4. kein Reduktionsvermögen gegenüber Fehling, auch nicht nach Hydrolyse mit Mineralsäuren.

Der wässrigen Mutterlauge dieser aus Kaliumsulfat bestehenden Kristallmenge (53 g) wurden soviel ccm Methanol zugefügt, daß das Verhältnis 1 : 1 in Bezug auf Wasser bestand. Nachdem die Lösung zur möglichst vollständigen Ausfällung der anorganischen Kaliumsalze wieder über Nacht im Eisschrank verblieben war, wurde noch eine Kristallmasse in Ausbeute von 17 g gewonnen; deren wässrige

Lösung gab zum Unterschied der ersten Fällung schwache Sulfatreaktion, dagegen mit Calciumchlorid einen reichlichen Niederschlag; also bestehen diese 17 g in der Hauptsache aus Kaliumoxalat. Da die wässrige-methylalkoholische Mutterlauge mit Bariumionen in schwach saurer Lösung durch Auftreten einer leichten Trübung noch das Vorhandensein anorganischer Salze anzeigt, wird sie noch einmal stark eingeengt, mit der ungefähr 3-fachen Menge Methanol versetzt und die getrübte Lösung durch Schütteln mit Tierkohle und Abfiltrieren geklärt.

Die jetzt von Sulfat- und Oxalationen befreite Mutterlauge, die die gesamten Oxydationsprodukte enthält, wurde im Vakuum bei 40 - 50° zum klaren, zähen, leicht gelb gefürbten Sirup eingedampft und noch einige Tage im evakuierten Exsikkator über Chlorcalcium aufbewahrt. Eine Kristallisation trat nicht ein; der Sirup zeigte kein Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung, war in Wasser, gew. und abs. Methylalkohol löslich, in Äthanol, Äther, Aceton und Essigester unlöslich. Auf Grund dieser Löslichkeitsverhältnisse suchte ich eine weitere Trennung dadurch zu erreichen, daß ich die 123 g Sirup in 150 ccm Methanol löste und mit 380 ccm Äthylalkohol versetzte. Ich erhielt nur eine weiße, auf dem Boden und an den Wänden haftende Masse, die nicht zur Kristallisation zu bringen war. Nach dem völligen Eindampfen der überstehenden Mutterlauge im Vakuum zeigte sich, daß durch die Umfällung aus Methanol mit Äthanol keine Reinigung oder Trennung erfolgt war, da der nur 2 g bestehende sirupöse Rückstand kein Ausgangsmaterial war, sondern nach Versetzen mit Äthylalkohol dieselben Eigenschaften besaß wie die zuerst erhaltene Hauptmenge.

Über die Kaliumsalze gelang in keiner Weise die Darstellung kristallisierter Produkte und damit keine Trennung des Oxydationsgemisches. Nach ausgedehnten Versuchen, das Kalium in seinen Verbindungen durch ein anderes Metall zu ersetzen, was der Weg über die Bleisalze von Erfolg gekrönt. Ich erhielt beim Versetzen des in 120 ccm absol. Methanol gelösten Sirups mit einer methylalkoholischen Lösung von Bleiacetat zwar auch erst eine sirupöse kompakte Masse, die aber nach tüchtigem Durchkneten pulvrig zu erhalten war und sich filtrieren ließ. An der Luft jedoch war das Produkt noch sehr hygroskopisch und ließ sich für weitere Versuche außerordentlich schwer handhaben. Es wurde im Vakuumexsikkator über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und betrug dann 113 g.

Bestimmung des Gewichtsverlusts bei 100° über P_2O_5:

1. Einwaage 0,5953 g; Gew.-Verl. 0,0242 g; Gef. 4,06 %
2. Einwaage 0,3044 g; Gew.-Verl. 0,0124 g; Gef. 4,07 %.

Eine Bleibestimmung wurde mit dem über Phosphorpentoxyd getrockneten Produkt nach folgender Methode ausgeführt: Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure, bis der Rückstand rein weiß ist; gewogen als Bleisulfat.

Einwaage 0,2920 g; Bleisulfat 0,2532 g; Gef. 55,0 % Pb.

Die Aufarbeitung der methylalkoholischen Bleiacetat-Mutterlauge führte ich aus, um zu prüfen, ob hier vielleicht noch Ausgangsmaterial vorhanden wäre. Sie wurde im Vakuum zum Sirup eingedampft; dieser war in Wasser und Methylalkohol löslich und

zeigte nach Hydrolyse mit verdünnter Mineralsäure schwaches Reduktionsvermögen gegenüber Fehling. Im Vakuumexsikkator wurde der Sirup vollends entwässert, bis kein Gewichtsverlust mehr eintrat. Er wurde dann mit 100 ccm Acetanhydrid versetzt, über Nacht stehen gelassen, 2 Stunden aufs siedende Wasserbad gebracht und im Vakuum bei 60° so weit wie möglich eingedampft. Da mit einer Probe des Rückstandes in Wasser keine Kristallisation zu erreichen war, wurde die Hauptmenge noch einmal nachacetyliert, indem der Ansatz wieder mit 100 ccm Essigsäureanhydrid 6 Stunden auf siedendem Wasserbad verblieb. Nach der Wegdestillation von Essigsäure und Acetanhydrid im Vakuum nahm ich den Rückstand mit Wasser auf, neutralisierte die klare Lösung mit Bicarbonat bis zum Aufhören der Kohlensäure-Entwicklung und schüttelte die wässrige Lösung mehrmals mit Äther aus. Die vereinigten Ätherauszüge wurden mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther wegdestilliert. In dem nur wenige mg betragenden Sirup war kein Ausgangsmaterial als Tetracetyl-α-methylglucosid nachzuweisen.

Eine weitere Reinigung der Bleisalze wurde nach folgender Methode vorgenommen: 112 g werden mit Methanol, worin das Produkt nicht löslich ist, behandelt, um etwa eingeschlossenes Bleiacetat herauszulösen. Beim Abfiltrieren war zu beobachten, daß das Bleisalz, so lange es auf der Nutsche mit absol. Methanol überschichtet war, sich gut absaugen ließ, an der Luft aber wieder begierig Wasser anzog und an der Oberfläche verschmierte; es war also schnelles Arbeiten notwendig. Das im Vakuumexsikkator bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Produkt war dagegen an der Luft beständig. 110 g wurden gewonnen.

Bestimmung des Gewichtsverlusts bei 100° über P_2O_5:
Einwaage: 144,6 mg; Gew.-Verl. 4,4 mg; Gef. 3,04 %

Methoxylbestimmung:

1. Einwaage 43,7 mg (getrocknet)
   Verbraucht 7,65 ccm 0,1-n-Thiosulfat Gef. 9,05 % OCH_3

2. Einwaage 36,9 mg (getrocknet)
   Verbraucht 6,40 ccm 0,1-n-Thiosulfat Gef. 8,98 % OCH_3

Bleibestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4:
Einwaage 110,1 mg (getrocknet)
Bleisulfat 84,3 mg Gef. 52,2 % Pb.

Um zu ermitteln, ob die gewonnenen 84,3 mg Bleisulfat quantitativ als solches vorliegen, wurde die Menge mit heißer, verdünnter Salzsäure in Lösung gebracht und das Blei hieraus bis zum Erkalten mit Schwefelwasserstoff gefällt; gewogen als Bleisulfat.

Einwaage 110,1 mg
Bleisulfat 42,6 mg Gef. 26,4 % Pb.

Kalium-Bestimmung:

Sie wurde mit dem Filtrat der Schwefelwasserstoff-Fällung ausgeführt; gewogen als Kaliumperchlorat.

Einwaage 110,1 mg

Kaliumperchlorat 68,0 mg Gef. 17,4 % K

Drehung:

1. Einwaage 0,4236 g in Wasser

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,71 \cdot 10}{0,4236 \cdot 1} = -16,7^\circ$$

2. Einwaage 0,4173 g in 0,3-n-salzsaurer Lösung

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,32 \cdot 10}{0,4173 \cdot 1} = -7,7^\circ$$

nach 24 Stdn. $\alpha_{konst.} = -0,32^\circ$

Überführung ins vollständige Bleisalz

Obige Bestimmungen haben ergeben, daß durch bloße Fällung mit methylalkoholischer Bleiacetatlösung die vollständige Beladung mit Blei nicht gelingt. Ich habe daher 8 g des Produktes mit einem Pb-Gehalt von 26,4 % mit einer Lösung von 12,9 g Bleiacetat in 90 ccm Methanol 3 Stunden lang in einem Wasserbade von 70° bei dauerndem Turbinieren am Rückflußkühler gekocht. Die jeweils notwendige Menge von Bleiacetat ermittelte ich unter der Annahme eines Molekulargewichts von 352 und des Ersatzes von drei Kaliumatomen durch Blei. An vakuumtrockenem Produkt wurden 9,1 g gewonnen.

Bestimmung des Gewichtsverlusts bei 100° über P_2O_5:

1. Einwaage 251,5 mg; Gew.-Verl. 8,0 mg; Gef. 3,18 %

2. Einwaage 546,9 mg; Gew.-Verl. 15,0 mg; Gef. 2,74 %.

Methoxylbestimmung:

Einwaage 23,8 mg (getrocknet)

Verbraucht 2,94 ccm 0,1-n-Thiosulfat Gef. 5,39 % OCH_3

Bleibestimmung:

1. Durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure; gewogen als Bleisulfat.

   Einwaage 135, 7 mg (getrocknet)

   Bleisulfat 114,2 mg Gef. 57,5 % Pb

2. Durch Fällung mit Schwefelwasserstoff; gewogen als Bleisulfat.

   Einwaage 77,6 mg (getrocknet)

   Bleisulfat 50,6 mg Gef. 44,5 % Pb.

6 g des mit methylalkoholischer Bleiacetatlösung in der Wärme behandelten Produktes werden noch einmal genau wie oben beschrieben mit Bleiacetat in Methylalkohol behandelt. Die Gewichtszunahme ist nur noch gering; es werden 6,3 g im Vakuumexsikkator über Calciumchlorid bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Produkt gewonnen.

Bestimmung des Gewichtsverlusts bei 100° über P_2O_5:

1. Einwaage 267,8 mg; Gew.-Verl. 5,8 mg; Gef. 2,16 %
2. Einwaage 132,7 mg; Gew.-Verl. 3,3 mg; Gef. 2,48 %

Methoxylbestimmung:

Einwaage 28,6 mg (getrocknet)
Verbraucht 3,27 ccm 0,1-n-Thiosulfat Gef. 5,91 % OCH_3

Bleibestimmung:

1. Durch Abrauchen mit konz. Schwefelsäure; gewogen als Bleisulfat.
   Einwaage 198,7 mg (getrocknet)
   Bleisulfat 171,3 mg Gef. 59,0 % Pb
2. Durch Fällung mit Schwefelwasserstoff; gewogen als Bleisulfat.
   Einwaage 121,4 mg (getrocknet)
   Bleisulfat 94,4 mg Gef. 53,1 % Pb.

Wurden 5 g des Produktes, von welchem obige Bestimmungen ausgeführt worden sind, abermals mit methylalkoholischer Bleiacetatlösung in der Wärme behandelt, so trat keine Gewichtszunahme mehr ein; genau 5 g Ausgangsmaterial wurden zurückgewonnen. Ich konnte also die mir verbliebene Hauptmenge vermeintlichen Bleisalzes von 66,5 g nach beschriebener Methode weiter aufarbeiten. Nach dreimaliger Behandlung mit methylalkoholischer Bleiacetatlösung erhielt ich an vakuumtrockenem Produkt 80,0 g.

Dieses Bleisalz ist in allen organischen Lösungsmitteln und selbst in Wasser unlöslich. Die Unlöslichkeit in Wasser suchte ich dadurch auszunutzen, daß ich den Versuch anstellte, die Beladung mit Blei, die sich in methylalkoholischer Lösung nur auf einem recht langwierigen und umständlichen Wege erzielen ließ, in wässriger Lösung vorzunehmen, und die Aufarbeitung so zu vereinfachen. Nach einer Reaktionszeit von 6 Stunden auf dem Wasserbade war die Flüssigkeit dunkelbraun gefärbt und der Rückstand vollkommen verharzt. Die Dissoziation des Bleiacetats ist in wässriger Lösung so groß, daß die Wasserstoffionen-Konzentration ausreicht, um Zersetzung der Oxydationsprodukte hervorzurufen.

Das Bleisalz ist zwar in Wasser unlöslich, läßt sich aber mit wenig Wasser zu einem dünnen Sirup verreiben. Eine so behandelte Probe ergab nach 2 Tage langem Stehen eine Kristallisation, bestehend aus haarfeinen, langen Nadeln, die vom Kristallisationszentrum ausgehend zu sternförmig angeordneten Büscheln zusammengewachsen waren. Wie ich weiter feststellen konnte, ließen sich diese Kristalle nur aus einer heißen, wässrigen Bleiacetat-Lösung umkristallisieren.

Darstellung des kristallisierten Bleisalzes

Von dem durch dreimalige Behandlung mit methylalkoholischer Bleiacetat-Lösung erhaltenen Salzgemisch waren noch 58 g vorhanden. Ich hatte bereits erwähnt, daß diese Bleisalze organischer Säuren in Wasser unlöslich sind, sich aber mit wenig Wasser zu

einem dünnen Sirup verreiben lassen. Verdünnte man den so gewonnenen Sirup mit mehr Lösungsmittel, so fällt ein flockiger amorpher Niederschlag. Um dessen Auftreten zu verhindern, ist die Zugabe des Lösungsmittels nur in kleinen ccm-Mengen möglich. Mit 35 ccm Wasser erhielt ich aus 58 g Bleisalz einen dünnflüssigen Sirup. Dieser blieb 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach dieser Zeit wurde von den ausgeschiedenen Kristallen abgesaugt; sie zeigten wieder die charakteristische Form haarfeiner Nädelchen. Der Niederschlag darf auf der Nutsche nicht mit Wasser nachgewaschen werden, da die Kristallform es bedingt, daß viel Mutterlauge eingeschlossen wird, und aus dieser nach Zugabe von Wasser ein amorpher Niederschlag ausfällt, von dem die kristallisierte Komponente sich nur mit großem Verlust aus Bleiacetatlösung trennen läßt. Dagegen hatte sich folgende Methode als günstig erwiesen: Auswaschen des Niederschlages mit wässriger Bleiacetatlösung, welche vorher in Eis gekühlt wurde und Entfernung dieser mit 100 ccm Methanol, worin das kristallisierte Bleisalz vollkommen unlöslich ist. Außerdem erhält man so nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator ein lockeres Kristallpulver. Ausbeute: 4,4 g.

Das kristallisierte Bleisalz, welches schon sehr rein war, da, unter dem Mikroskop betrachtet, nur einheitliche Kristalle von feinen Nadeln vorlagen, wurde noch aus siedender, wässriger Bleiacetatlösung umkristallisiert. Hierbei ist darauf zu achten, daß gerade die notwendige Menge Lösungsmittel zur Anwendung kommt, um große Verluste zu vermeiden, da es nicht möglich ist, durch Einengen der Mutterlauge aus dieser noch Ausgangsmaterial zu gewinnen. Der auf der Nutsche abgesaugte Niederschlag wurde dann mit viel Methylalkohol ausgewaschen und im Exsikkator über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz aufbewahrt. Reinstes kristallisiertes Bleisalz erhielt ich in einer Ausbeute von 2,8 g.

Kristallwasserbestimmung:

Die jeweils eingewogene Menge wurde bei 100° über Phosphorpentoxyd im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz behandelt.

1. Einwaage 208,0 mg (im Exsikkator über Chlorcalcium aufbewahrt)
   H_2O-Verlust 12,9 mg Gef. 6,21 % H_2O

2. Einwaage 240,0 mg (lufttrocken)
   H_2O-Verlust 22,0 mg Gef. 9,17 % H_2O

Drehung:

Einwaage 300,0 mg (lufttrocken) in Bleiacetatlösung

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+ 0{,}13 \cdot 25}{0{,}300 \cdot 1} = + 10{,}8^\circ$$

Methoxylbestimmung:

Einwaage 19,3 mg (lufttrocken)

Verbraucht 1,98 ccm 0,1-n-Thiosulfat Gef. 5,32 % OCH_3

Bleibestimmung:

Abrauchen mit konzentrierter Schwefelsäure; gewogen als Bleisulfat.

Einwaage 66,8 mg
Bleisulfat 51,9 mg Gef. 53,1 % Pb

C,H-Bestimmung:

Einwaage 5,412 mg (lufttrocken)
2,900 mg CO_2 Gef. 14,62 % C
1,400 mg H_2O 2,89 % H
3,142 mg Rückstand = PbO 53,8 % Pb

Zusammenstellung der gefundenen Werte

H_2O: 6,21 % (vakuumtrocknes Produkt)
9,17 % (lufttrocknes Produkt)

OCH_3: 5,32 %
C: 14,62 %
H: 2,89 %
Pb: 53,1 % (d. Abrauchen m. konz. H_2SO_4)
53,8 % (aus Verbrennungsrückstand)

Berechnet für $C_7H_9O_8Pb_{3/2} \cdot 2\,H_2O$ (567,5) H_2O: 6,34 %
" " $C_7H_9O_8Pb_{3/2} \cdot 3\,H_2O$ (585,5) H_2O: 9,22 %
OCH_3: 5,30 %
C: 14,36 %
H: 2,56 %
Pb: 53,0 %

Berechnet für $C_7H_7O_9Pb_{3/2} \cdot 2\,H_2O$ (581,5) H_2O: 6,19 %
OCH_3: 5,34 %
C: 14,45 %
H: 1,89 %
Pb: 53,5 %

Weitere Aufarbeitung des Filtrats vom kristallisierten Bleisalz

Von den 58 g rohen Bleisalzgemisches konnte ich nur 4,4 g eines kristallisierten Produktes isolieren; die Hauptmenge mußte also noch im Filtrat vorliegen. Nach angestellten Vorversuchen hat sich folgende Methode als die günstigste erwiesen: Es wird die Mutterlauge von 33 ccm mit der 10-fachen Menge Wasser versetzt, gut durchgeschüttelt und von einem schmutzigen, amorphen Niederschlag abfiltriert (11,4 g). Das Filtrat dieses Niederschlages blieb nun mehrere Tage stehen und zeigte während dieser Zeit keinerlei Veränderung. Mit einer Probe erhielt ich nach Zugabe der 3-fachen Menge Methanol einen rein weißen, amorphen oder vielleicht kristallinen Niederschlag, der sich gut filtrieren ließ und nach dem Trocknen im Vakuumexsikkator ein absolut haltbares Produkt lieferte, also vor allen Dingen nicht hygroskopisch war.

Um bei der Aufarbeitung der Hauptmenge des wässrigen Filtrats, 363 ccm, nicht zu große Mengen Methanol verbrauchen zu müssen, dampfte ich die Mutterlauge auf ungefähr 30 ccm ein und fügte 100 ccm Methylalkohol hinzu. Hierbei erhielt ich einen Sirup, wenn durch Zugabe des Fällungsmittels in Portionen das Verhältnis Wasser : Methylalkohol gleich ungefähr 1 : 1 erreicht worden war; dieser sirupöse Niederschlag ließ sich dann, wenn der Methylalkohol den wässrigen Anteil überwog oder direkt in abs. Methanol zu einem gut filtrierbaren Produkt gewinnen. Man gelangt zu einem solchen auch auf direktem Wege, wenn die Fällung mit der gesamten Menge Methylalkohol auf einmal erfolgt und man Rücksicht darauf nimmt, daß eine sofortige, möglichst innige Vermischung beider Phasen erzielt wird. Es wurde der Niederschlag abgesaugt, auf der Nutsche mit ungefähr 100 ccm Methanol gründlich ausgewaschen und im evakuierten Exsikkator über Calciumchlorid bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; Ausbeute 19,5 g. Dieses Produkt wird hier und im weiteren Verlauf des experimentellen Teiles von mir immer als "amorphes Bleisalz" bezeichnet werden.

Nach dem Eindampfen der letzten Mutterlauge im Vakuum zum Sirup, der ungefähr 14 - 15 g ausmachte, kristallisierte dieser beim Reiben mit einem Glasstab vollkommen durch und bestand aus Bleiacetat. Den Beweis, daß in diesem letzten Kristallisat keine organischen Substanzen mehr enthalten waren, lieferte ich dadurch, daß derselbe 1. kein Reduktionsvermögen gegenüber Fehling vor und nach der Hydrolyse mit verdünnter Mineralsäure zeigte, und daß 2. seine schwefelsaure Lösung Permanganat nicht entfärbte.

Da die besprochenen Versuche vor der Feststellung gültiger Resultate den Zweck hatten, eine Trennung des Bleisalzgemisches zu erzielen und die Löslichkeitsverhältnisse kennen zu lernen, sei zur Gewinnung des kristallisierten und amorphen Bleisalzes folgende allgemeine Darstellungsmethode angegeben:

97 g = 0,5 Mol α-Methylglucosid werden in 500 ccm,

56 g = 2 Mol (bezogen auf die Menge Ausgangsmaterial)

Kaliumhydroxyd in der gleichen Menge Wasser gelöst. Als Oxydationsmittel diente Kaliumpermanganat, welches in drei Ansätzen in folgenden Mengen angeboten wurde:

1.	158	g	in	6	Liter Wasser;	entspr.	3	akt. O-Atomen,
2.	211	g	"	8	" " ;	"	4	" " ,
3.	263,5	g	"	10	" " ;	"	5	" " .

In allen Fällen wurde nun immer unter Kühlung oxydiert. Die vorgekühlten, homogenen Lösungen werden zusammengegossen, und mit Motorrührer wird für eine dauernde innige Durchmischung gesorgt. Zu Beginn der Oxydation steigt die Temperatur des Reaktionsgemisches für kurze Zeit auf ungefähr + 5 bis 8 ^{o} an. Der Endpunkt der Oxydation ist am Verschwinden der Permanganatfarbe zu erkennen und wird nach 2 bis 3 Stunden erreicht. Nach dem Absetzen des Mangandioxydschlamms wird von diesem abgesaugt, und derselbe auf der Nutsche mit 2 bis 3 Liter kochendem Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser werden mit verdünnter Schwefelsäure gegen Lackmus genau neutralisiert und im Vakuum bei 40 - 50° eingedampft (mehrmalige Unterbrechung zwecks Nachneutralisation ist erforderlich, um das beim Einengen erfolgende Ansteigen der Hydroxylionen-Konzentration durch das bei der Oxydation gebildete Kaliumcarbonat zu vermeiden). Aus den immer auf ungefähr 300 bis 400 ccm ein-

geengten Lösungen scheidet sich nach dem Verweilen in Eis-Kochsalzmischung ein kristalliner Niederschlag aus, der abgepreßt wird und hauptsächlich aus Kaliumsulfat besteht. Der leicht gelb gefärbten Mutterlauge wird das gleiche Volumen Methylalkohol zugefügt, und wieder bleibt das Ganze in Eis-Kochsalzmischung über Nacht stehen. Der ausgefallene Kristallbrei wird abgesaugt; er setzt sich aus wenig Kaliumsulfat und viel Kaliumoxalat zusammen. Nach dem Einengen des Filtrats zu einem dünnflüssigen Sirup fügt man zu diesem ungefähr die 3-fache Menge Methanol hinzu. Eine hierbei auftretende Trübung, die von den letzten Spuren anorganischer Kaliumsalze herrührt und sich durch Filtrieren nicht entfernen läßt, wird durch Schütteln mit Tierkohle herausgebracht. Das wässrig-methylalkoholische Filtrat, welches die Gesamtmenge der Oxydationsprodukte enthält, wird im Vakuum zum dicken Sirup eingedampft, und dieser noch im evakuierten Exsikkator über Chlorcalcium bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Menge des jeweils anfallenden Kaliumsalzgemisches habe ich in der folgenden Tabelle 9 aufgeführt.

Von den Kaliumsalzen ausgehend zu kristallisierten Produkten zu gelangen, war nach umfangreichen Versuchen nicht möglich; es muß der Umweg über die Bleisalze eingeschlagen werden. Zu diesem Zwecke wird das Oxydationsgemisch dreimal mit einer methylalkoholischen Bleiacetatlösung in der Wärme behandelt. Das so gewonnene Bleisalzgemisch wird mit einer maximalen Menge Wasser zu einem dünnen Sirup verrieben und der Kristallisation überlassen. Nach 2 bis 4 Tagen ist das Reaktionsgefäß vollkommen mit einem Kristallbrei, bestehend aus haarfeinen Nädelchen, angefüllt, die aus gerade ausreichender, siedender Bleiacetatlösung umkristallisiert, nach dem Waschen mit Methylalkohol und Trocknen im Vakuumexsikkator schließlich als lockeres, rein weißes Kristallpulver gewonnen werden können. Ich habe bei einem Ansatz, für den eine 3 Atome aktiven Sauerstoffs entsprechende Kaliumpermanganatmenge als Oxydationsmittel zur Anwendung kam, eine maximale Ausbeute von 14 g an kristallisiertem Bleisalz gewinnen können, die unter Zugrundelegung des Molekulargewichts, welches für die Berechnung der Analysen diente, ungefähr 5 % der Theorie ausmachen würden (bezogen auf die zur Oxydation angewandte Menge α-Methylglucosid).

Im weiteren Verlauf der Aufarbeitung wird die Mutterlauge des kristallisierten Bleisalzes mit der 10-fachen Menge Wasser versetzt und von einem ausgefallenen Niederschlag, der amorph ist und unangenehme Eigenschaften besitzt, abfiltriert; er fand keinerlei Berücksichtigung. Aus dessen Filtrat, welches erst stark eingeengt wird, läßt sich durch Fällung mit der 3-fachen Menge Methanol das amorphe Bleisalz gewinnen.

In der folgenden Tabelle 9 habe ich die in den einzelnen Ansätzen jeweils erhaltenen Salzmengen aufgeführt. Zur Oxydation gelangte immer 0,5 Mol α-Methylglucosid, die Kaliumpermanganatmenge wurde variiert.

Tabelle 9

Akt. O-Atome	K-Salzgemisch (Sirup)	Pb-Salze	krist. Pb-Salz	amorphes Pb-Salz
3	148 g	154 g	12,0 g	
3	146 g	153 g	14,0 g	36 g
4	154 g	198 g	7,2 g	50 g
5	141 g	180 g	---	63 g

Versuche zur Konstitutionsaufklärung des kristallisierten Bleisalzes

Ich hatte zunächst versucht, aus dem Bleisalz den Ester zu bereiten. Jedoch trat bei der direkten Behandlung mit Jodmethyl keine Reaktion ein. Da das Kaliumsalz des Oxydationsproduktes in Methylalkohol löslich war, wandelte ich das kristallisierte Bleisalz mit einer gesättigten, wässrigen Kaliumsulfatlösung ins Kaliumsalz um und nahm die Veresterung dieses mit methylalkoholischer Salzsäure vor. Nach der Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erhielt ich ein fruchtartig riechendes Öl in geringer Ausbeute; aber dieses reduzierte nun im Gegensatz zum Ausgangsprodukt Fehlingsche Lösung, so daß unter den herrschenden Reaktionsbedingungen Hydrolyse der glucosidischen Bindung eingetreten sein muß.

Spaltung des kristallisierten Bleisalzes mit verdünnter Mineralsäure

Ich stellte zunächst folgende Versuche an: 1,15 g kristallisiertes Bleisalz wurden in ein 25 ccm Meßkölbchen eingewogen, mit 1-n-Schwefelsäure bis zur Marke aufgefüllt und des öfteren kräftig durchgeschüttelt. Nach 16 Stunden führte ich mit der überstehenden Lösung die erste Drehung aus; abgelesener Winkel $\alpha_D^{22} = -0{,}67^\circ$. Es war jetzt erforderlich, das optische Verhalten der Lösung über mehrere Tage hin zu verfolgen. Alle Ablesungen wurden bei einer Temperatur von 22° vorgenommen.

Abgelesener Winkel			α_D^{22}
Nach	16	Stdn.	$-0{,}67^\circ$
"	22	"	$-0{,}74^\circ$
"	38	"	$-0{,}75^\circ$
"	47	"	$-0{,}75^\circ$
"	63	"	$-0{,}76^\circ$

Besondere Sorgfalt maß ich jetzt dem Verhalten der Lösung gegenüber Fehling bei und konnte feststellen:

1. Zur Ausgangslösung wurde Fehlingsche Lösung bis zur alkalischen Reaktion hinzugegeben und sofort zum Sieden erhitzt; Spuren von rotem Kupferoxydul zeigen äußerst geringes Reduktionsvermögen an.
2. Ich erhitzte die saure Lösung erst einige Minuten zum Sieden und konnte nach Zugabe einer genügenden Menge Fehling bedeutend mehr Kupferoxydul als bei 1. beobachten.
3. Behandelte ich bei der Siedetemperatur der Lösung diese erst mit Alkali, so war kein Reduktionsvermögen mehr vorhanden.

Der Versuch, aus der Lösung nach Entfernung der Schwefelsäureionen mit Barytlauge mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung ein Kondensationsprodukt zu erhalten, verlief ergebnislos. Mit der noch übrigen bei Zimmertemperatur gespaltenen Lösung des kristallisierten Bleisalzes führte ich die Spaltung jetzt auf siedendem Wasserbad fort, wobei unter diesen Bedingungen ein weiterer Drehungsabfall eintrat:

nach	1	Std. bei	100°	$\alpha_D^{22} =$	$-0{,}47^\circ$
"	5	" "	100°	$\alpha_D^{22} =$	$-0{,}47^\circ$

Reduktionsvermögen gegenüber Fehling ist bei der Lösung mit $\alpha_D^{22} = -0,47^0$ bedeutend stärker als bei der mit $\alpha_D^{22} = -0,76^0$.

Darstellung von Glyoxylsäuredimethon

Zur Darstellung des Kondensationsproduktes, das aus Glyoxylsäure mit Dimethyldihydroresorcin zu erhalten ist, richtete ich mich nach einer Vorschrift von Vorländer (59).

5,5 g kristallisiertes Bleisalz wurden nach oben beschriebener Methode in 1-n-schwefelsaurer Lösung bei 80^0 gespalten; nach 5 Stunden trat keine Drehungsänderung mehr ein, der abgelesene Winkel betrug

$$\alpha_D^{22} = -0,59^0.$$

Nachdem das ausgefallene Bleisulfat abfiltriert war, entfernte ich im Filtrat die überschüssige Schwefelsäure mit einer ungefähr 0,4-n-Beriumhydroxydlösung. Die jetzt von Barium- und Schwefelsäureionen freie Lösung wurde im Vakuum auf ein kleines Volumen eingeengt und mit 3 g Dimethyldihydroresorcin, die in 25 ccm 30 %-igem, siedenden Alkohol gelöst waren, versetzt. Der Ansatz blieb nun 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Die nach dieser Zeit ausgefallene Kristallmenge wurde abgesaugt und das trockene Rohprodukt in einer Menge von 2,66 g mit einem Schmelzpunkt von 165^0 aus ungefähr 50 %-igem, siedenden Alkohol umkristallisiert. Die Substanz fiel in feinen Nädelchen wieder aus und zeigte folgenden Schmelzpunkt: bei 208 - 210^0 erfolgt eine Wasserabspaltung, bei 232 - 234^0 Schmelzen unter Rotfärbung.

Die Kristalle sind in Wasser, Alkohol und Chloroform gut löslich, sehr schwer dagegen in Äther und Petroläther; ihre wässrige Lösung war inaktiv. Ausbeute an reinem Glyoxylsäuredimethon 1,8 g, das sind 56,4 % der Theorie.

C,H-Bestimmung:

Einwaage 4,934 mg

11,625 mg CO_2; 3,120 mg H_2O;

Gef. 64,27 % C; 7,08 % H

Berechnet für $C_{18}H_{24}O_6$ (336) 64,30 % C; 7,14 % H.

In der Mutterlauge des Glyoxylsäuredimethons muß sich das andere bei der Spaltung entstandere Produkt noch vorfinden, und ich versuchte, dieses zu identifizieren. Es wurde das Filtrat im Vakuum unter einmaliger Unterbrechung, um vom ausgefallenen, überschüssigen Dimethyldihydroresorcin abzufiltrieren, eingeengt und auf Reduktionsvermögen geprüft; die wässrige Lösung reduzierte nicht mehr Fehling, die reduzierende Komponente, Glyoxylsäure, konnte also quantitativ mit Dimedon isoliert werden.

Mit der Hälfte der eingeengten Mutterlauge konnte ich kein Kondensationsprodukt mit Phenylhydrazin erhalten, sondern die Lösung war nach einer dreistündigen Reaktionszeit im Ölbad von 110 bis 120^0 stark rot gefärbt, und der nach dem Eindampfen im Vakuum zurückbleibende harzige Rest war mit keinem organischen Lösungsmittel zur Kristallisation zu bringen.

---

(59) Vorländer, Z. anal. Chem. 77, 259 (1929)

Ich änderte daher bei Verarbeitung der anderen Hälfte der Glyoxylsäuredimethon-Mutterlauge die Methode dahin ab, daß ich zunächst Dimedon durch Ausschütteln mit Chloroform restlos entfernte, die wässrige Mutterlauge im Vakuum eindampfte und noch über Nacht im Vakuumexsikkator trocknete. Den so erhaltenen sirupösen Rückstand behandelte ich auf dem Wasserbade mit einer alkoholischen Phenylhydrazinlösung im Überschuß, dampfte nach einer Reaktionszeit von 4 Stunden im Vakuum zur Trockene ein und extrahierte den Rückstand 2 Stunden mit Essigester am Rückfluß. Den unlöslichen Sirup ließ ich unberücksichtigt, da es mir nur um die Darstellung und Isolierung eines etwa entstandenen und in Essigester löslichen Säurehydrazids ging. Der Essigesterextrakt hinterließ nach dem Eindunsten ein kristallisiertes Produkt in sehr geringer Ausbeute, welches bei 124° scharf schmolz.

Spaltungsversuche mit dem kristallisierten Bleisalz

Ich wollte durch die folgenden Versuche einen tieferen Einblick in den wahrscheinlichen Verlauf der Spaltung gewinnen, und zwar durch Verfolgung der Drehungsänderung über einen längeren Zeitraum hin bei gewöhnlicher und erhöhter Temperatur. Bei der hydrolytischen Spaltung in schwefelsaurer Lösung war wegen des ausfallenden Bleisulfats nach frühestens einer Stunde eine erste Ablesung möglich. Um dieser Unannehmlichkeit zu entgehen, nahm ich die Spaltung in essigsaurer Lösung vor, mußte aber vorher beweisen, ob in diesem Milieu bei einer Temperatur von 80 bis 100° der gleiche Endwert erreicht wird wie in schwefelsaurer Lösung.

1. Spaltung in essigsaurer Lösung:

0,250 g, in 10 ccm-Meßkölbchen eingewogen, zeigen in 10 %-iger Essigsäure nach 4 Stunden in einem Wasserbade von 80° einen konstanten Winkel von

$$\alpha_D^{20} = -0{,}24^\circ.$$

Daraus errechnet sich eine spezifische Drehung von

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}24 \cdot 10}{0{,}250 \cdot 1} = -9{,}6^\circ$$

2. Spaltung in 1 - n - schwefelsaurer Lösung:

Einwaage 1,15 g in 25 ccm; abgelesener Winkel nach 4 Stdn. bei 80°

$$\alpha_D^{20} = -0{,}47^\circ$$

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}47 \cdot 25}{1{,}15 \cdot 1} = -10{,}2^\circ$$

3. Spaltung in essigsaurer Lösung bei verschiedener Temperatur

0,250 g kristallisiertes Bleisalz wurden in ein 5 ccm-Meßkölbchen eingewogen und mit 10 %-iger Essigsäure bis zur Marke aufgefüllt. Nach 10 Minuten erfolgte die erste Ablesung:

$$\alpha_D^{20} = -0{,}76^\circ$$

Ein Teil der Lösung wird bei gewöhnlicher Temperatur aufbewahrt, der andere in ein Wasserbad von 80 - 90° gebracht. Die in der Wärme gespaltene Lösung wurde zur Ablesung jeweils durch Kühlung auf Zimmertemperatur gebracht, so daß alle folgenden Drehungswerte unter gleichen Bedingungen ermittelt wurden. Polarisiert wurde im 1 dm-Rohr:

Spaltung bei Zimmertemperatur		Spaltung bei 80 - 90 ^{o}	
Anfangsdrehung	$- 0,76^{o}$		
nach 6 Stdn.	$- 0,77^{o}$	nach 0,5 Stdn.	$- 0,93^{o}$
" 22 "	$- 0,78^{o}$	" 1,0 "	$- 0,81^{o}$
" 70 "	$- 0,88^{o}$	" 1,5 "	$- 0,72^{o}$
" 94 "	$- 0,87^{o}$	" 2,0 "	$- 0,61^{o}$
" 118 "	$- 0,88^{o}$	" 2,5 "	$- 0,60^{o}$
" 142 "	$- 0,89^{o}$	" 3,5 "	$- 0,50^{o}$
" 166 "	$- 0,90^{o}$	" 4,5 "	$- 0,45^{o}$
" 190 "	$- 0,90^{o}$	(hier wurde die Spaltung	
" 238 "	$- 0,90^{o}$	abgebrochen, da ein geringer Nd. ausfiel.)	

4. Spaltung in essigsaurer Lösung bei Gegenwart von Dimedon:

Einwaage 1,25 g krist. Bleisalz;

5 ccm 50 %-ige Essigsäure; 600 mg Dimedon in 7 ccm 30% -igen Alkohol und mit Wasser im 25 ccm-Meßkölbchen bis zur Marke auffüllen. Die Hydrolyse wurde jetzt in einem Wasserbade von 80° vollzogen und war nach 4,5 Stunden beendet; denn nach dieser Zeit hatte die über einer ausgefallenen Kristallmenge stehende klare Lösung den konstanten Endwert von $\alpha_D^{20} = - 0,52^{o}$ erreicht. Daraus errechnet sich bei einer Einwaage von 1,25 g eine spez. Drehung von

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{- 0,52 \cdot 25}{1,25 \cdot 1} = - 10,4^{o}$$

Der Kristallbrei wurde nach dem Stehenlassen über Nacht abgesaugt und aus der gerade ausreichenden Menge Äthanol umkristallisiert. Es wurden 400 mg Substanz, das sind 58,8 % der Theorie, mit Schmp. 232 bis 234° gewonnen. Dieses Produkt zeigte bei 208° keine Anhydridbildung, da bei diesem Ansatz in saurer Lösung gearbeitet wurde, eine Bedingung, unter der sich gleich das Anhydrid des Glyoxylsäure-dimethons gebildet hatte.

Oxydation des kristallisierten Bleisalzes nach der Spaltung

Die Ausgangslösung wurde nach folgender Methode bereitet: Eine abgewogene Menge kristallisiertes Bleisalz wurde wie bereits beschrieben in n-schwefelsaurer Lösung bei 80 bis 100° bis zur Drehungskonstanz gespalten. Nach dem Abfiltrieren des Bleisulfats wurden die überschüssigen Sulfationen mit Barytlauge als Bariumsulfat gefällt und das Filtrat, welches frei von Barium- und Sulfat-ionen sein muß, zu einem kleinen Volumen im Vakuum eingeengt. Im wässrigen Destillat wird jedesmal geprüft, ob flüchtige organische Substanzen mit den Wasserdämpfen in die Vorlage destilliert sind; das Ergebnis war immer negativ.

In einem Vorversuch konnte ich zunächst feststellen, daß die Oxydation der Glyoxylsäure zu Oxalsäure mit Brom außerordentlich träge verlief und mehrere Tage dauerte, daß dagegen bei Gegenwart von Erdalkali-carbonaten das Brom schnell verbraucht wurde.

Aus 2,5 g Bleisalz wurde nach oben geschilderter Methode eine Ausgangslösung hergestellt und diese in Gegenwart von Calciumcarbonat mit einem Überschuß an Brom so lange bei gewöhnlicher

Temperatur stehengelassen, bis eine Probe Fehlingsche Lösung nicht mehr reduzierte. Vom Niederschlag wurde jetzt quantitativ durch einen Porzellanfiltertiegel filtriert, dieser mit verdünnter Essigsäure bis zum Aufhören einer CO_2-Entwicklung behandelt und dann im Vakuumexsikkator über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Ausbeute an $CaC_2O_4 \cdot 1\ H_2O$ = 279,4 mg; das sind 44,8 % der Theorie.

32 mg dieses Niederschlags prüfte ich titrimetrisch auf Oxalsäure durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in saurer Lösung.

Verbraucht 4,22 ccm 0,1-n-$KMnO_4$-Lösung Gef. 19,0 mg $H_2C_2O_4$
Berechnet für $CaC_2O_4 \cdot 1\ H_2O$ (146,1) 19,7 mg "

Das Filtrat des Calciumoxalat-Niederschlages wurde von allen Fremdionen befreit und mit einem Überschuß an Phenylhydrazin in der Wärme behandelt; es war nach Aufarbeitung kein definiertes kristallines Produkt zu erhalten.

In einem neuen Ansatz wurden 10 g kristallisiertes Bleisalz in einem 100 ccm fassenden Meßkolben mit n-Schwefelsäure bis zur Marke aufgefüllt. Eine Stunde nach dem Ansetzen zeigte die Lösung einen abgelesenen Winkel von $\alpha_D^{27} = -1{,}02^\circ$. Nach 5 Stunden bei 80 - 90° war α_D^{27} konstant $= -0{,}97^\circ$; die Drehungskonstanz wurde noch dadurch geprüft, daß eine Probe nach einstündigem Kochen am Rückfluß den gleichen abgelesenen Winkel ergab. Als Ausgangslösung resultierte nach der Bereitung in bekannter Weise eine solche von 100 ccm, die $\alpha_D^{22} = -0{,}87^\circ$ und deutliches Reduktionsvermögen gegenüber Fehling zeigte.

Mit 5 ccm dieser Lösung führte ich die Oxydation mit 0,1n-Jodlösung und 0,1n-Alkali nach der Methode Willstätter-Schudel aus. Zur Anwendung gelangten 2 Mol Oxydationsmittel pro Mol Ausgangsmaterial, also doppelt soviel, als zur Oxydation von Glyoxylsäure zu Oxalsäure notwendig wäre:

34,2 ccm 0,1n-Jodlösung angewandt,

18,1 ccm 0,1n-Thiosulfat zur Rücktitration verbraucht.

Für die Oxydation sind also 16,1 ccm 0,1n-Jodlösung verbraucht worden, während für den Übergang Glyoxylsäure ⟶ Oxalsäure theoretisch 17,1 ccm hätten verloren gehen müssen. Die oxydierte Lösung war jetzt inaktiv und die quantitative Bestimmung von Oxalsäure mit Calciumchlorid in essigsaurer Lösung ergab 99,7 mg $CaC_2O_4 \cdot 1\ H_2O$; das sind 79,7 % der Theorie.

Mit 77,7 mg des Calciumoxalat-Niederschlages wurde auf titrimetrischem Wege Oxalsäure bestimmt:

9,95 ccm 0,1n-$KMnO_4$-Lösung Gef. 44,8 mg $H_2C_2O_4$
Berechnet für $CaC_2O_4 \cdot 1\ H_2O$ Ber. 47,9 mg "

Die restlichen 95 ccm Lösung mit einem Drehungswinkel von $\alpha_D^{22} = -0{,}87^\circ$ versuchte ich nun nach den oben geschilderten Erfahrungen mit Jodlösung in Gegenwart von Baryt zu oxydieren. Ich nehme das Ergebnis vorweg; der Versuch verlief nicht den Erwartungen entsprechend, da nach zweimaliger Behandlung mit je 1 Mol Jod pro Mol Ausgangsmaterial und bei einer Einwirkungsdauer von 2 Tagen es nicht möglich war, eine quantitative Oxydation zu erzielen. Nach dem Zugeben von Barytlauge zur Jod enthaltenden Versuchslösung fiel

augenblicklich ein kristalliner Niederschlag aus, dessen schwefelsaure Lösung viel zu wenig Permanganat, entsprechend Oxalsäure, verbrauchte. Da der Niederschlag aus einer sauren KJ-Lösung Jod ausschied, dürfte er nicht unerhebliche Mengen Bariumjodat enthalten. Das auf 25 ccm eingeengte Filtrat des Niederschlags zeigte einen Drehungswinkel von $\alpha_D^{22} = -1{,}64^\circ$.

Versuche mit dem "amorphen Bleisalz"

Über die in den einzelnen Ansätzen anfallende Menge unterrichtet Tabelle 9 auf Seite 44.

Bestimmung des Gewichtsverlusts bei 100° über P_2O_5:
Einwaage 214,9 mg (lufttrocken)
Gew.-Verl. 12,3 mg Gef. 5,72 %

Methoxylbestimmung:
Einwaage 29,9 mg (getrocknet)
Verbraucht 2,88 ccm 0,1n-Thiosulfat Gef. 4,98 % OCH_3

Bleibestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4:
Einwaage 140,3 mg (getrocknet)
Bleisulfat 120,1 mg Gef. 58,6 % Pb

Drehung: Einwaage 0,1843 g in 5 ccm Bleiacetat-Lösung

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0{,}21 \cdot 5}{0{,}1843 \cdot 1} = -5{,}69^\circ$$

Eine weitere Reinigung versuchte ich auf dem Wege zu erreichen, daß ich 19 g mit der gerade ausreichenden Menge Wasser (20 ccm) zu einem dünnen Sirup verrührte und mit 100 ccm Methanol wieder ausfällte. Der rein weiße Niederschlag wurde abfiltriert und noch mit 70 ccm Methylalkohol in Portionen auf dem Filter nachgewaschen. Es verblieben 16 g.

Bestimmung des Gewichtsverlusts bei 100° über P_2O_5:
Einwaage 318,0 mg (lufttrocken)
Gew.-Verlust 19,3 mg Gef. 6,07 %

Methoxylbestimmung:
1. Einwaage 29,0 mg (getrocknet)
Verbraucht 3,28 ccm 0,1n-Thiosulfat Gef. 5,85 % OCH_3
2. Einwaage 42,2 mg (getrocknet)
Verbraucht 4,35 ccm 0,1n-Thiosulfat Gef. 5,55 % OCH_3

Bleibestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4:
Einwaage 143,4 mg (getrocknet)
Bleisulfat 121,4 mg Gef. 57,80 % Pb

Drehung:

1. Einwaage 0,3000 g in 5 ccm Bleiacetat-Lösung

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,32 \cdot 5}{0,3000 \cdot 1} = -5,33^\circ$$

2. Eine andere Drehung wurde in 0,3n-essigsaurer Lösung ausgeführt; erste Ablesung erfolgte 5 Minuten nach dem Ansetzen.

Einwaage 0,2139 g in 25 ccm

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,21 \cdot 25}{0,2139 \cdot 1} = -24,50^\circ$$

Der abgelesene Winkel von $-0,21^\circ$ blieb nach 15 Stunden unverändert und die Lösung zeigte noch kein Reduktionsvermögen gegenüber Fehlingscher Lösung. Dieses trat erst nach dem Kochen auf. Ich brachte daher die Hauptmenge auf das siedende Wasserbad und konnte nach 2 Stunden einen konstant bleibenden Winkel von $\alpha_D^{20} = -0,02^\circ$ ablesen; auch zeigte die so gespaltene Lösung jetzt starkes Reduktionsvermögen.

Ein ganz anderes Verhalten beobachtete ich bei der Behandlung des amorphen Bleisalzes mit verdünnter Mineralsäure:

1. 4,58 g wurden in einen 100 ccm Meßkolben eingewogen und mit 1n-Schwefelsäure aufgefüllt. Nach einer Stunde las ich einen Winkel von $+0,32^\circ$ ab, der einer spezifischen Drehung von

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0,32 \cdot 100}{4,58 \cdot 1} = +6,98^\circ$$

entsprechen würde. Der weitere Drehungsverlauf, bei Zimmertemperatur ausgeführt, ergab folgendes Bild:

nach	1	Std.	. . .	$+0,32^\circ$
"	17	"	. . .	$+0,28^\circ$
"	26	"	. . .	$+0,23^\circ$
"	41	"	. . .	$+0,23^\circ$
"	89	"	. . .	$+0,19^\circ$
"	113	"	. . .	$+0,14^\circ$
"	137	"	. . .	$+0,14^\circ$

Der Endpunkt der Spaltung wurde bei 100° erzwungen; nach 15 Stunden zeigte die Lösung einen konstanten Winkel von

$$\alpha_D^{22} = -0,02^\circ$$

2. 1,68 g wurden im 25 ccm Meßkolben mit 1n-Salzsäure gespalten. Nach 2 Stunden war $\alpha_D^{20} = +0,49^\circ$.

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0,49 \cdot 25}{1,68 \cdot 1} = +7,30^\circ$$

Hier erreichte ich nach 15-stündiger Behandlung in einem Wasserbade von 85 - 90° einen konstanten Winkel von $\alpha_D^{20} = -0,04^\circ$.

Was das Reduktionsvermögen anbetrifft, so konnte ich bei beiden Versuchen schon bei den Winkeln $+0,32^\circ$ bzw. $+0,49^\circ$ eine Ausscheidung von rotem Cuprooxyd beobachten. Die auf Enddrehung gebrachten Lösungen reduzierten Fehlingsche Lösung bedeutend stärker. Auch nach vorheriger Behandlung mit Alkali in der Wärme war noch Reduktionsvermögen vorhanden. Jodlösung wurde in beiden Fällen nicht entfärbt.

Quantitative Bestimmung von Oxalsäure

Ich spaltete 4,58 g bis zur Drehungskonstanz mit 1n-Schwefelsäure.

Anfangsdrehung: $\alpha_D^{20} = -0,32^\circ$

Enddrehung: $\alpha_D^{20} = -0,02^\circ$

Nach dem Entfernen der Schwefelsäureionen mit Baryt und Einengen erhielt ich eine Lösung, die stark Fehlingsche Lösung reduzierte. Sie wurde mit einem Überschuß an Brom versetzt und nach dem Hinzufügen von Calciumcarbonat über Nacht stehen gelassen. Den Endpunkt der Oxydation mit Brom erkannte ich am Ausbleiben eines Reduktionsvermögens. Ausbeute an $CaC_2O_4 \cdot 1H_2O$ = 668 mg, das sind ungefähr 60 % der Theorie.

Behandlung mit Dimedon

25 g des amorphen Bleisalzes wurden in bekannter Weise bis zur Drehungskonstanz in der Wärme behandelt. Die von überschüssigen Schwefelsäureionen befreite Lösung wurde auf 50 ccm eingeengt. Diese reagierten gegen Lackmus deutlich, gegen Kongo nur schwach sauer, reduzierten Fehlingsche Lösung und zeigten einen Drehungswinkel von $\alpha_D^{22} = -0,14^\circ$.

20 ccm dieser Lösung versetzte ich zunächst mit soviel 5n-Salzsäure, daß die Gesamtlösung 1n-salzsauer war. Danach wurde die notwendige Menge Dimedon, in 30-proz. Alkohol gelöst, hinzugefügt. Nach zwei Tagen erhielt ich eine Kristallmenge, bestehend aus langen, feinen Nadeln, von 2,7 g (ungefähr 50 % der Theorie), die noch einmal aus 50 proz. Äthanol umkristallisiert wurden.

Schmelzpunkt: Bei 210° undeutliches Sintern,
bei 232 - 234° geschmolzen.

C,H-Bestimmung:

Einwaage 5,110 mg

12,570 mg CO_2; 3,190 mg H_2O; Gef. 67,12 % C; 6,99% H

Berechnet für $C_{18}H_{22}O_5$ (318) 67,9 % C; 6,92% H

" " $C_{18}H_{24}O_6$ (336) 64,3 % C; 7,14% H

Die Analyse und das Verhalten der Substanz bei der Bestimmung des Schmelzpunktes deuten darauf hin, daß hier zum überwiegenden Teil das Anhydrid des Glyoxylsäure-dimethons vorliegt. Es wurde auch in saurer Lösung gearbeitet; eine Bedingung, unter der sich gleich das Anhydrid bildet.

Weitere Versuche zur Trennung des amorphen Bleisalzes

Ich löste 10 g in 25 ccm Bleiacetat-Lösung und erhielt nach Fällen mit 80 ccm Methanol, Waschen mit 70 ccm Fällungsmittel und Trocknen im Exsikkator bis zur Gewichtskonstanz 10,2 g.

Bestimmung des Gewichtsverlusts bei 100° über P_2O_5:

Einwaage 401,6 mg (lufttrocken)

Gew.-Verl. 19,6 mg Gef. 4,89 %

Methoxylbestimmung:

Einwaage 51,6 mg (getrocknet)
Verbraucht 4,30 ccm 0,1n-Thiosulfat Gef. 4,31 % OCH_3

Bleibestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4:

Einwaage 222,8 mg (getrocknet)
Bleisulfat 196,8 mg Gef. 60,4 % Pb

Drehung:

Einwaage 0,300 g in 5 ccm Bleiacetat-Lösung

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,21 \cdot 5}{0,300 \cdot 1} = -3,5^\circ$$

10 g des aus Bleiacetat umgefällten Produktes konnte ich mit 10 ccm Wasser zu einem dünnen Sirup verreiben. Nach dem Zufügen von 100 ccm Wasser erhielt ich einen Niederschlag in einer Menge von 4 g. Mit diesem Produkt wurden folgende Bestimmungen ausgeführt:

Bestimmung des Gewichtsverlusts bei 100° über P_2O_5:

Einwaage 233,0 mg (lufttrocken)
Gew.-Ver. 17,9 mg Gef. 7,69 %

Methoxylbestimmung:

Einwaage 47,7 mg (getrocknet)
Verbraucht 4,85 ccm 0,1n-Thiosulfat Gef. 5,26 % OCH_3

Bleibestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4:

Einwaage 165,7 mg (getrocknet)
Bleisulfat 144,5 mg Gef. 59,60 % Pb

Drehung:

Einwaage 0,300 g in 5 ccm Bleiacetat-Lösung

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{+0,21 \cdot 5}{0,300 \cdot 1} = +3,5^\circ$$

Aus dem Filtrat des Niederschlages mit $[\alpha]_D^{20} = +3,5^\circ$ ließ sich auf Zusatz von 100 ccm Methylalkohol eine weitere Niederschlagsmenge von 5 g gewinnen, deren quantitative Bestimmungen folgende Werte ergaben:

Bestimmung des Gewichtsverlusts bei 100° über P_2O_5:

Einwaage 199,3 mg (lufttrocken)
Gew.-Ver. 12,5 mg Gef. 6,27 %

Methoxylbestimmung:

Einwaage 29,8 mg (getrocknet)
Verbraucht 3,44 ccm 0,1n-Thiosulfat Gef. 5,98 % OCH_3

Bleibestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4:

Einwaage 156,5 mg (getrocknet)

Bleisulfat 130,9 mg Gef. 57,0 % Pb

Drehung:

Einwaage 0,300 g in 5 ccm Bleiacetat-Lösung

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,66 \cdot 5}{0,300 \cdot 1} = -11,0^\circ$$

4,8 g des Produktes mit $[\alpha]_D^{20} = -11,0^\circ$ löste ich in 12,5 ccm Bleiacetat und erhielt durch Fällen mit 90 ccm Methylalkohol ein Produkt in einer Ausbeute von 5 g.

Bestimmung des Gewichtsverlusts bei 100° über P_2O_5:

Einwaage 263,3 mg (lufttrocken)

Gew.-Verl. 13,8 mg Gef. 5,24 %

Methoxylbestimmung:

Einwaage 45,8 mg (getrocknet)

Verbraucht 4,02 ccm 0,1n-Thiosulfat Gef. 4,54 % OCH_3

Bleibestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4:

Einwaage 203,4 mg (getrocknet)

Bleisulfat 181,2 mg Gef. 61,0 % Pb

C,H-Bestimmung:

Einwaage 5,060 mg (vakuumtrocken)

Gew.-Verl. bei 100° im Hochvakuum: 0,219 mg Gef. 4,33 %

CO_2: 2.580 mg " 14,54 % C

H_2O: 0,730 mg " 1,69 % H

Verbrennungsrückstand = PbO: 3,192 mg " 61,2 % Pb

Berechnet für	$C_8H_{10}O_9Pb_2$ (664)	$C_8H_8O_{10}Pb_2$ (678)
	4,67 %	OCH_3 4,57 %
	14,45 %	C 14,15 %
	1,51 %	H 1,18 %
	62,30 %	Pb 61,10 %

Drehung:

Einwaage 0,300 g in 5 ccm Bleiacetat-Lösung

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,47 \cdot 5}{0,300 \cdot 1} = -7,83^\circ$$

Bei der nochmaligen Behandlung mit wässriger Bleiacetat-Lösung nahm obiges Produkt an Gewicht nicht mehr zu. Folgende Werte wurden erhalten:

Bleibestimmung durch Abrauchen mit konz. H_2SO_4:

Einwaage 120,2 mg (getrocknet über P_2O_5 bei 100°)
Bleisulfat 108,9 mg Gef. 62,30 % Pb

Methoxylbestimmung:

Einwaage 44,6 mg (getrocknet)
Verbraucht 3,82 ccm 0,1n-Thiosulfat Gef. 4,42 % OCH_3

Drehung:

Einwaage 0,300 g in 5 ccm Bleiacetat-Lösung

$$[\alpha]_D^{20} = \frac{-0,42 \cdot 5}{0,300 \cdot 1} = -7,0^\circ$$

Umsetzung mit Dimedon und Oxydation mit Brom

Aus 3,9 g Bleisalz mit $[\alpha]_D^{20} = -7,0^\circ$ stellte ich mir durch Spaltung mit 1n-Schwefelsäure eine Ausgangslösung her, die nur noch die organischen Spaltprodukte enthielt. Mit ihr führte ich folgende Vorversuche aus:

1. Auf 50 ccm im Meßkolben aufgefüllt, zeigte sie einen abgelesenen Drehungswinkel von $\alpha_D^{22} = -0,03^\circ$.
2. Fehlingsche Lösung wurde sehr deutlich reduziert; es war noch schwaches Reduktionsvermögen vorhanden, wenn die Lösung vorher mit Alkali in der Wärme behandelt wurde.
3. Gegenüber Lackmus und Kongo beobachtete ich saure Reaktion.

Eine Kondensation mit Dimedon nahm ich mit 20 ccm der auf 50 ccm aufgefüllten Lösung vor. Ich erhielt 350 mg eines kristallinen Produktes, das bei 138° schmolz. Nach dreimaligem Umkristallisieren aus 50 proz. Alkohol blieben 100 mg mit Schmp. 232 - 234°; Mischschmelzpunkt mit Glyoxylsäure-dimethon 232°. Die erhaltenen 100 mg entsprechen 12 % der Theorie.

Die restlichen 30 ccm der gespaltenen Lösung oxydierte ich mit Brom bei Gegenwart von Calciumcarbonat. Nach dem Stehen über Nacht war kein Reduktionsvermögen mehr vorhanden, und an Calciumoxalat erhielt ich 54,0 mg, das sind 10 % der Theorie.

Lebenslauf

Ich, Georg Kroker, wurde am 14. Februar 1912 als Sohn des Kaufmanns Emil Kroker und seiner Ehefrau Emma geb. Felsmann zu Berlin geboren. Von Ostern 1918 ab besuchte ich die Mittelschule zu Berlin-Lichtenberg, trat Ostern 1927 in die Friedrichs-Werdersche Oberrealschule zu Berlin über, an der ich zu Ostern 1931 meine Reifeprüfung ablegte.

Ich begann mit dem Sommer-Semester 1931 ein naturwissenschaftliches Studium an der Universität Berlin. Nachdem ich fünf Semester biologische Studien getrieben hatte, studierte ich Chemie. Im November 1935 bestand ich mein erstes, im April 1937 mein zweites Verbandsexamen in Berlin.

Mit dem Sommer-Semester 1937 begann ich unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. H. Ohle am 1. Chemischen Institut der Universität Berlin meine Doktorarbeit, die ich im Januar 1939 beendete.

Ich besuchte die Übungen und Vorlesungen der Herren Professoren und Dozenten: Baumgarten, Bodenstein, Brieger, Czaja, Diels, Feigl, Hahn, Heß, Hesse, Köhler, Lange, Leuchs, Nernst, Noack, Ohle, Orthmann, Pilger, Schlenk, Schürhoff, Tiede, Thilo, Traube, Wehnelt, Weidenhagen, Zimmer.

Herstellung: V D I - Verlag. G.m.b.H., Berlin NW 7